

**E**n este trabajo se han revisado los principales riesgos químicos asociados a las sustancias químicas utilizadas en la industria cerámica y se ha analizado su clasificación de peligrosidad y sistema de etiquetado, límites de exposición ocupacional y demás información relevante para la seguridad afectada por la nueva normativa europea.

# El riesgo químico en el sector cerámico.

## Aplicación de la nueva normativa



**Mª Jesús Ibáñez García**  
Dra. en Ingeniería Química  
Instituto de Tecnología Cerámica  
Universitat Jaume I, Castellón



**Jesús Castellano Brull**  
Ingeniero Químico  
Instituto de Tecnología Cerámica  
Universitat Jaume I, Castellón

El sector industrial de productos cerámicos y afines agrupa bajo la denominación de “cerámicas tradicionales” productos como ladrillos, tejas, baldosas esmaltadas y no esmaltadas, porcelana de mesa, porcelana sanitaria y artística, etc. Para su fabricación se requiere el uso de sustancias de origen mineral naturales y sintéticas (tratadas químicamente), aditivos y materias primas elaboradas.

El objeto de este trabajo es revisar los principales riesgos asociados a

las sustancias químicas utilizadas en la industria cerámica. Se ha analizado su clasificación de peligrosidad y sistema de etiquetado, sus límites de exposición ocupacional y demás información relevante para la seguridad y la salud. Buena parte de esta información se ha obtenido mediante el estudio de más de 700 fichas de datos de seguridad de productos químicos utilizados por diversas empresas del sector cerámico.

El Reglamento (CE) n° 1907/2006

(REACH) obliga a fabricantes e importadores de sustancias químicas a presentar expedientes de registro que contienen valiosa información sobre las mismas. Para elaborarlos es necesario evaluar la información disponible y en algunos casos generar nueva. Este hecho resulta de especial interés en los pigmentos cerámicos y las fritas, ya que se obtendrá un mayor conocimiento sobre sus propiedades pudiendo surgir cambios en sus clasificaciones. En el caso de algunas sustancias peligrosas, los fabricantes elaborarán también los escenarios de exposición, para los que se evaluará la exposición de los trabajadores, del medio ambiente e incluso de los consumidores. Estos escenarios se facilitarán como anexos a las fichas de datos de seguridad y establecerán las pautas que los usuarios deberán seguir para utilizar las sustancias de forma segura. Por otra parte, el Reglamento n° 1272/2008 (CLP) incorpora el Sistema Globalmente Armonizado a la legislación europea y sustituirá al sistema aún vigente de las directivas. Fabricantes e importadores deberán notificar en el año 2011 la clasificación y el etiquetado de las sustancias peligrosas si no lo han hecho ya como parte del registro conforme al REACH.

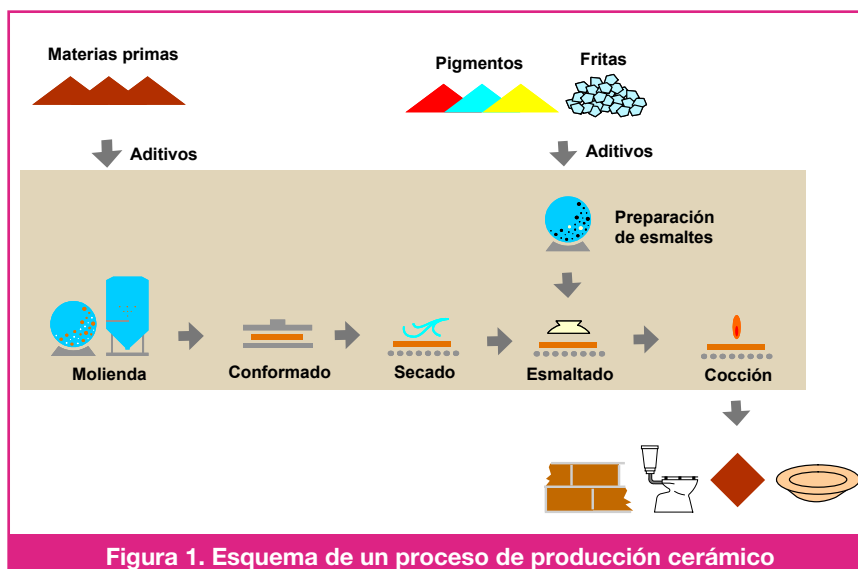


Figura 1. Esquema de un proceso de producción cerámico

## El sector cerámico

En la Figura 1 se describe de forma esquemática un proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales.

Se inicia con la selección de las materias primas que deben formar parte de la composición de partida. Las más utilizadas son:

- ✓ Minerales arcillosos (arcillas, caolín, bentonita).
- ✓ Cuarzo y arenas feldespáticas.
- ✓ Carbonatos (cálcico, magnésico, mixto, sódico, de bario, etc.).
- ✓ Feldespatos (sódico, potásico, mixto).
- ✓ Silicatos (de circonio, magnésico).

Una vez preparada la mezcla de materias primas mediante molienda, se conforman y secan las piezas. El esmalte se aplica por distintos métodos en una o varias capas que cubren la superficie de la pieza. Están compuestos por las siguientes materias primas:

- ✓ Fritas.
- ✓ Pigmentos.
- ✓ Feldespatos (sódico, potásico, mixto), nefelina sienítica, espodumeno.
- ✓ Silicatos (de circonio, cálcico, magnésico).
- ✓ Óxidos (de aluminio, de cinc, de titanio, etc.).
- ✓ Materias primas arcillosas (arcillas, caolín, bentonita).
- ✓ Carbonatos (cálcico, magnésico, mixto, de bario, etc.).
- ✓ Aditivos (antiespumantes, desfloculantes, ligantes, conservantes, emulsionantes, etc.).

Por último, durante la etapa de cocción se producen reacciones de sinterización que proporcionan a las piezas cerámicas sus propiedades finales. En el caso de las esmaltadas, el esmalte depositado en su superficie se transforma en un recubrimiento vidriado que mejora las propiedades mecánicas, higiénicas y estéticas de la base. Mediante este proceso, la mezcla de materias primas utilizadas se transforma en un artículo acabado, de composición y propiedades distintas.

### Fritas cerámicas

Una frita cerámica es un material de naturaleza vítrea preparado por fusión a temperaturas elevadas (del orden de 1400-1500°C), a partir de una mezcla de materias primas de naturaleza cristalina. Las materias primas habitualmente empleadas en su fabricación son:

Tabla 1. Valores límite ambientales para sustancias arcillosas

Sustancia	VLA-ED (mg/m <sup>3</sup> )	VLA-EC (mg/m <sup>3</sup> )
Cuarzo Fracción respirable EC: 238-878-4 CAS: 14808-60-7	0,1	-
Mica Fracción respirable CAS: 12001-26-2	3	-
Caolín Fracción respirable EC: 310-194-1 CAS: 1332-58-7	2	-
Carbonato de calcio EC: 207-439-9 CAS: 471-34-1	10	-
Óxido de hierro (III) (polvo y humos), como Fe EC: 215-168-2 CAS: 1309-37-1	5	-

ED: Exposición diaria

EC: Exposición de corta duración

- ✓ Cuarzo.
- ✓ Caolín.
- ✓ Feldespatos (sódico, potásico, mixto).
- ✓ Óxidos (de aluminio, de cinc, de calcio, de titanio, etc.).
- ✓ Compuestos de boro (ácido bórico, bórax, colemanita, etc.).
- ✓ Carbonatos (cálcico, magnésico, mixto, sódico, potásico, de bario, etc.).
- ✓ Nitratos (sódico, potásico).
- ✓ Compuestos de plomo (minio, litargirio).
- ✓ Silicatos (de circonio, cálcico, magnésico).
- ✓ Fluorita, fluoruro sódico, criolita.

### Pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos se utilizan en pequeñas proporciones para conferir color a los esmaltes o bien a los soportes en el caso del gres porcelánico. Básicamente, la fabricación de los pigmentos cerámicos consiste en una calcinación a alta temperatura de una mezcla de materias primas en la que predominan una gran variedad de óxidos metálicos.

## El riesgo químico en el sector cerámico

El objetivo de este apartado es analizar la peligrosidad de los materiales presentes en la industria cerámica, que en su mayoría se engloban en tres grandes grupos:

### Sustancias de origen mineral naturales y sintéticas

La mayoría de las materias primas utilizadas en el sector cerámico tiene clasificación y etiquetado armonizados a nivel europeo. En el Anexo VI del Reglamento CLP puede encontrarse la clasificación y etiquetado armonizados por los dos sistemas vigentes en la actualidad. A continuación se dan algunos detalles sobre la peligrosidad de estas sustancias:

#### ✓ Minerales arcillosos

Como se ha visto anteriormente, las materias primas arcillosas más utilizadas dentro del sector cerámico son las arcillas y el caolín. En el documento "Límites de exposición profesional a agentes químicos en España 2010" publicado por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT, 2010) se pueden ver los valores límite ambientales de algunos de los componentes de estos materiales.

Destaca el VLA de la fracción respirable del cuarzo (0,1 mg/m<sup>3</sup>) como límite más restrictivo. Se ha comprobado que la inhalación de sílice cristalina respirable (SCR) produce la enfermedad pulmonar conocida como silicosis. A su vez, los estudios epidemiológicos sugieren que esta enfermedad incrementa el riesgo de contraer cáncer de pulmón (IARC, 1997). Sin embargo, los resultados de estos estudios no ofre-

**Se ha comprobado que la inhalación  
de sílice cristalina respirable  
produce la enfermedad pulmonar  
conocida como silicosis**



cen una asociación tan clara e incluso se ha concluido que esta asociación es negativa o equívoca para ciertas cohortes (IARC, 1997; Cherry et al., 1998; Steenland et al. 2001; Harrison et al., 2005). No obstante, algunos autores consideran que los estudios en los que se encuentra un incremento del riesgo son demasiado numerosos para estar todos ellos afectados por sesgos, confusiones o mera casualidad (McDonald, 1996). Esto conduce a la conclusión de que existen ciertos “factores externos” con una importancia capital en la patogénesis por exposición a SCR (Monfort, E. et al., 2008).

En 2002 el Comité Científico para los Límites de Exposición Profesional a Agentes Químicos de la Comisión Europea (SCOEL) recomendó que los niveles de exposición a SCR, inhalada en forma de cuarzo o cristobalita, permanezcan por debajo de 0,05 mg/m<sup>3</sup>. En esta recomendación se indica

explícitamente: “aparentemente no se incrementa el riesgo relativo de contraer cáncer de pulmón en empleados sin silicosis expuestos a polvo de sílice en canteras y en la industria cerámica”. A su vez, el INSHT, en su documento sobre los límites de exposición, propone que el nivel de exposición se mantenga por debajo de 0,025 mg/m<sup>3</sup> en España.

En 1997 la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) clasificó a la SCR como “carcinógeno para los humanos (categoría 1)”, aunque esta clasificación todavía no ha sido adoptada por la Unión Europea por medio de su inclusión en el Anexo 6 del Reglamento (CE) n° 1272/2008 (que deroga al Anexo 1 de la Directiva 67/548/CEE).

#### ✓ Carbonatos

Algunos de los más utilizados son: carbonato cálcico, sódico, potásico, de bario, de estroncio, de magnesio y de

litio. Además de presentar los riesgos de los materiales pulverulentos, destacan las características del carbonato sódico (irritante) y el carbonato de bario (nocivo), utilizado ampliamente en tejas.

#### ✓ Feldespatos

En general estos minerales no presentan peligrosidad, excepto su contenido en sílice libre cristalina, cuyo VLA-ED para la fracción respirable se puede ver en la Tabla 1.

#### ✓ Silicatos

Los principales silicatos que encontramos en el sector cerámico son el silicato de circonio (circón), el silicato de calcio (wollastonita) y el silicato de magnesio (talco), si bien son el silicato de sodio (irritante) y el silicato de magnesio (nocivo) los que poseen cierta peligrosidad. Por su parte, el silicato de circonio presenta la singularidad de contener niveles muy bajos de algunas impurezas radiactivas. El posible peligro radiológico sería la exposición interna a las partículas alfa emitidas en cantidades pequeñas por el polvo inhalado.

#### ✓ Nitratos

Los nitratos suelen emplearse en la fabricación de las fritas cerámicas, siendo habituales el sódico y el potásico. Pese a no tener clasificaciones armonizadas, en las fichas consultadas se clasifican como comburentes, irritantes o nocivos. A consecuencia de los reglamentos REACH y CLP, es probable que se establezca una clasificación y un etiquetado únicos y comunes a nivel europeo.

#### ✓ Óxidos metálicos

La cantidad de óxidos utilizados en el sector cerámico es amplísima, siendo la fabricación de pigmentos el proceso en el que se utiliza una mayor cantidad y diversidad de los mismos. Destacan como más peligrosos los óxidos de níquel, plomo, cadmio, vanadio, antimonio y boro.

#### ✓ Compuestos de boro

En una de las últimas adaptaciones al progreso técnico de la directiva sobre sustancias peligrosas, y que recientemente ha sido introducida en el Reglamento CLP, se ha clasificado la mayoría de compuestos de boro como tóxicos para la reproducción Cat. 2. Fruto de esta clasificación se han iniciado trámites para identificar varios compuestos de boro como sustancias altamente preocupantes bajo el Reglamento REACH. Si prosperan estos trámites es muy probable que el uso de estas sustancias solo se permi-

**La mayoría de las materias primas utilizadas en el sector cerámico tiene clasificación y etiquetado armonizados a nivel europeo**

ta bajo un control de los riesgos muy estricto o incluso restrictivo. Los compuestos de boro se suelen emplear frecuentemente en la fabricación de fritas cerámicas en forma de ácido bórico y bórax.

#### **Materias primas elaboradas obtenidas por reacción**

##### ✓ Fritas cerámicas

Las fritas cerámicas son los componentes principales de los esmaltes cerámicos. Las fritas son vidrios que presentan una solubilidad mucho más baja que la de sus ingredientes y por tanto menor toxicidad que estos.

La situación actual de las fritas es de las más complejas en cuanto a sus implicaciones en los Reglamentos REACH y CLP. Todas las fritas cerámicas están englobadas bajo un único CAS y un número EC (identificadores), independientemente del tipo de fritas que sean y de las materias primas utilizadas y no tienen clasificación ni etiquetado armonizados en el Anexo VI del Reglamento CLP. Además, existe una exención a la presentación de registro bajo el REACH para las fritas, si se cumplen unas condiciones relacionadas con la peligrosidad.

Actualmente se está estudiando la posibilidad de clasificar las fritas en grupos en función de su composición para determinar las propiedades peligrosas sobre muestras representativas de estos grupos. Este proceso puede conducir a clasificaciones bien diferenciadas y concretas. Para aquellas fritas que finalmente resulten peligrosas, se deberá notificar a la ECHA su clasificación y etiquetado en 2011 si no se ha presentado como parte del registro antes de esa fecha.

##### ✓ Pigmentos inorgánicos

Los pigmentos son sólidos inorgánicos que pueden ser coloreados, blancos o negros, estables tanto física como químicamente e inalterables por el vehículo o el sustrato en el que se incorporan. Al presentar una solubilidad muy baja, su biodisponibilidad y toxicidad son muy reducidas (ANFFECC 1999).

El caso de los pigmentos cerámicos es prácticamente opuesto al de las fritas

cerámicas. En un principio se partió de una lista de más de 100 pigmentos debido a la diversidad de formulaciones existentes. Tras un complejo proceso de unificación de criterios se ha reducido el número de pigmentos a la mitad.

Como se ha visto, las principales materias primas utilizadas para fabricar pigmentos son óxidos metálicos y su clasificación actual se basa habitualmente en la presencia de estos últimos en la formulación original. Sin embargo, la clasificación obtenida según este criterio puede no ser representativa de las propiedades de peligrosidad del pigmento resultante, ya que se forman nuevas estructuras cristalinas más estables.

Actualmente, y como consecuencia del proceso de registro REACH es previsible que surjan cambios en la clasificación y etiquetado de algunos pigmentos, en función de los resultados de los estudios que se están realizando.

##### **Aditivos**

Los aditivos utilizados en el sector cerámico son sustancias o mezclas muy variadas, de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. Generalmente se añaden a las materias primas en las distintas etapas del proceso para que actúen con fines muy concretos, como fungicidas, modificadores de la reología, vehículos, coagulantes, disolventes, ligantes, tensoactivos, etc.

## **Conclusiones**

Dentro del sector cerámico, las sustancias químicas más afectadas por la nueva reglamentación aplicable serán las fritas y los pigmentos cerámicos. A partir de los resultados que se obtengan de los ensayos y estudios que las empresas están llevando a cabo actualmente, se dispondrá de un mayor conocimiento sobre las propiedades de estas sustancias. Esto puede derivar en mejoras, tanto en lo que se refiere a identificación y agrupación como a la clasificación y etiquetado de las sustancias y de las mezclas en

las que estén presentes. Todas estas mejoras serán de gran utilidad para la aplicación de los modelos de Higiene Industrial al estudio del riesgo químico en el sector cerámico. ▲

**Agradecimientos:** Este trabajo se ha llevado a cabo con la financiación del Instituto de la Pequeña y Mediana Empresa de la Generalitat Valenciana (IMPIVA), a través del Programa de Investigación, Desarrollo e Innovación del Plan de Ayudas a Institutos Tecnológicos. Se ha contado con la colaboración del Centro de información REACH Innova promovido por la Generalitat Valenciana, la Confederación de Organizaciones Empresariales de la Comunitat Valenciana (CIERVAL) y la Red de Institutos Tecnológicos de la Comunitat Valenciana (REDIT).

## **Bibliografía**

- ANFFECC (1999). Materiales para la decoración cerámica: recomendaciones para su correcta manipulación. Castellón: ANFFECC et al.
- Cherry, N.M. et al. (1998) Crystalline silica and risk of lung cancer in the potteries. *Occupational and Environmental Medicine*, 55, 779-785.
- Harrison, J. et al. (2005) Risk of silicosis in cohorts of Chinese tin and tungsten miners and pottery workers (II): Workplace-specific silica particle surface composition. *American Journal of Industrial Medicine*, 48(1) 10-15.
- IARC (1997) Silica, some Silicates, Coal Dust and Para-Aramid Fibrils. Lyon: IARC. pp. 41-240.
- INSHT (2010). Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España 2010. Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
- McDonald, C. (1995) Silica and lung cancer. In Castranova, V., Vallyathan, V. & Wallace W. E. (Eds.) *Silica and Silica-Induced Lung Diseases* (pp. 383-396.) Boca Raton: CRC Press.
- Monfort, E. et al. Respirable crystalline silica in the ceramic industries. sampling, exposure and toxicology. *Cfi Ber. DKG*, 85 (12), E36-E42, 2008.
- Steenland, K. et al. (2001) Pooled exposure-response analyses and risk assessment for lung cancer in 10 cohorts of silica-exposed workers: an IARC multi-centre study. *Cancer Causes Control*, 12, 773-784.



**Opina sobre este artículo en la web [www.riesgolaboral.org](http://www.riesgolaboral.org)**