

TRABAJO DE DIVULGACIÓN

ETIQUETAS ECOLÓGICAS PARA MATERIAS TEXTILES. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

V. Buscio*, M. C. Gutiérrez** y M. D. Álvarez***

0.1. Resumen

En este trabajo se realiza una breve descripción de las diferentes etiquetas ecológicas, centrándose en este caso en la dos ecoetiquetas textiles más importantes: EU Eco-label y Öeko Tex estándar 100. Existe una tercera ecoetiqueta textil utilizada únicamente en alfombras: GuT Eco-label.

Para la obtención de las ecoetiquetas se tienen en cuenta diferentes parámetros. Uno de los parámetros considerados en las etiquetas ecológicas textiles es la presencia de metales pesados en los tejidos, tanto en el producto acabado, como en su proceso de fabricación. Es por ello, que cada una de las ecoetiquetas textiles fija unos valores límites específicos.

La determinación de estos metales se realiza generalmente mediante espectrofotometría de absorción atómica, siguiendo dos técnicas diferentes de atomización de los metales. La selección de una u otra técnica se basa principalmente en la concentración de metales a determinar o en el valor límite establecido por la ecoetiqueta. Otra técnica rápida y sensible empleada para la determinación de metales es la espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

Palabras clave: ecoetiquetas textiles, metales pesados, absorción atómica espectrometría

0.2. Summary: ECOLOGICAL LABELS FOR TEXTILE MATERIALS. ANALYSIS OF HEAVY METALS

In this work a brief description of the different ecological labels is carried out, focusing on the two more important textile eco-labels: EU Eco-label and Öeko Tex standard 100. There is a third textile eco-label used only in carpets: GuT Eco-label.

For the obtaining of the eco-labels, different parameters are taken into account. One of the parameters considered in the textile ecological labels is the presence of heavy metals in the fabrics, in the finished product, as well as in their manufacturing process. For this reason, each of the textile eco-labels fixes some specific limit values.

The determination of these metals is carried out generally through atomic absorption spectrophotometry, following two different metal atomization techniques. The selection of one of these techniques is based on the metal concentration to analyse or on the value limit established by the eco-label. Another fast and sensitive technique used for the determination of metals is the inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometry.

Key words: eco-labels, heavy metals, atomic absorption spectrophotometry

0.3. Résumé: ÉTIQUETTES ÉCOLOGIQUES POUR LES MATIÈRES TEXTILES. DOSAGE DE MÉTAUX LOURDS

Dans ce travail on réalise une brève description des différentes étiquettes écologiques, les eco-étiquettes textiles les plus importantes sont: EU Éco-label et Öeko Tex standard 100. Il y a une troisième eco-étiquette textile employée uniquement pour les tapis: GuT Eco-label.

Pour l'obtention des eco-étiquettes, différents paramètres sont évalués. Un des paramètres considérés dans les étiquettes écologiques textiles est la présence de métaux lourds dans les tissus, tant dans les produits finis, comme pendent leur processus de fabrication. Pour

* Valentina Buscio, Ingeniera Técnica Industrial, becaria del Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental, Intexter

** Dra. en Ciencias Químicas, M. Carmen Gutiérrez Bouzán. Investigadora de la Universidad Politécnica de Cataluña, en el Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental, Intexter y Subdirectora del Intexter (U.P.C.)

*** M. Dolores Álvarez del Castillo. Profesora del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Cataluña

cette raison chacune des eco-étiquettes textiles a établi des valeurs limites spécifiques.

Le dosage de ces métaux se réalise généralement par spectrophotométrie d'absorption atomique, en suivant deux techniques différentes d'atomisation des métaux. La sélection d'une ou de l'autre technique est basée principalement sur la concentration de métaux à doser ou sur la valeur limite établie par l'eco-étiquette. Une autre technique rapide et sensible employée pour le dosage de métaux est la spectrophotométrie d'émission optique à plasma couplage inductif.

Mots clés: eco-étiquettes, métaux lourds, spectrophotométrie d'absorption atomique

1. INTRODUCCIÓN

El etiquetado ecológico es un distintivo que informa y estimula a los consumidores a escoger productos con menos repercusiones sobre el medio ambiente, lo que también motiva a los fabricantes a producir productos ambientalmente sostenibles.

Sin embargo, aunque cada vez más personas conocen este tipo de etiquetas, la gran mayoría no sabe las diferencias que existen entre ellas. Esto se debe a la gran proliferación de todo tipo de etiquetas en los últimos años, en algunos casos con criterios más publicitarios que ecológicos, lo cual provoca que el control de las ecoetiquetas sea indispensable.

El principal objetivo de las ecoetiquetas es identificar aquellos productos cuyos efectos medioambientales, durante todo su ciclo de vida, son inferiores al que le corresponderían por categoría¹.

2. TIPOS DE ECOETIQUETAS

Se pueden distinguir tres tipos de ecoetiquetas: de tipo I, II y III.

Las etiquetas de tipo I son certificaciones ambientales que consideran el análisis del ciclo de vida del producto o servicio. Los criterios son establecidos por un organismo independiente que no interviene en el mercado, y su aplicación es controlada por un proceso de certificación y auditoria. Además, dichas ecoetiquetas se realizan conforme a la ISO 14024 (figura 1).

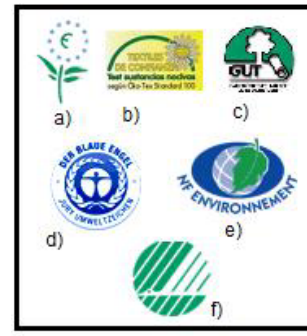


FIGURA 1: Ejemplo ecoetiqueta de tipo I (a-EU Ecolabel, b- Öeko-Tex, c- GuT Eco-label, d- Angel Azul, e- NF Environnement, f- Cisne Blanco)

Las etiquetas de tipo II son desarrolladas por los propios fabricantes para transmitir información sobre aspectos ambientales de sus productos o servicios. No existe certificación por una tercera parte y tampoco se utilizan criterios de referencia predeterminados y validados (figura 2).



FIGURA 2: Ejemplo ecoetiqueta de tipo II (producto reciclable)

Finalmente, las etiquetas de tipo III son declaraciones ambientales que muestran información estandarizada basada en el ciclo de vida de un producto o servicio con diagramas que presentan un conjunto de indicadores ambientales pertinentes, acompañados de una interpretación de la información.

Este tipo de etiquetas también son conocidas como quantified product information (información cuantificada del producto), ya que proporcionan una puntuación media ecológica para cada producto y dejan la decisión final en manos del comprador (figura 3).



FIGURA 3: Ejemplo ecoetiqueta de tipo III

3. ECOETIQUETAS TEXTILES

Las ecoetiquetas más utilizadas son: EU Eco-label y la Öko-Tex Standard 100. Existe una ecoetiqueta específica para alfombras denominada GuT Eco-label.

Entre las ecoetiquetas más usadas por la industria textil, cabe destacar: EU Eco-label, la Öko-Tex Standard 100 y la GuT Eco-label, siendo esta última específica para el etiquetado de alfombras y otros elementos decorativos del suelo. Estas tres etiquetas son de tipo I.

3.1. EU Eco-label

La comunidad europea puso en marcha su política de etiquetado ecológico en marzo de 1992. Esta política se basa en el estudio del impacto que genera el producto sobre el medio ambiente durante todo su ciclo de vida, llamado también "de la cuna a la tumba".

En los últimos años, la flor se ha convertido en un símbolo de alcance europeo que identifica a los productos y proporciona una orientación simple y precisa a los consumidores. Todos los productos que llevan la flor han sido verificados por organismos independientes que garantizan el cumplimiento de criterios estrictos relativos al medio ambiente y a las prestaciones del producto.

La gestión de la etiqueta es competencia del Comité de etiqueta ecológica de la Unión Europea (CEEUE), con el apoyo de la Comisión Europea y de todos los Estados miembros de la Unión Europea y del Espacio Económico Europeo (EEE). En el Comité están representados la industria, los grupos de protección del medio ambiente y las organizaciones de consumidores^{2,3)}.

Los objetivos de esta ecoetiqueta son:

- Promover el diseño, la comercialización y el uso de productos con un impacto ambiental reducido durante todo su ciclo de vida.
- Ofrecer a los consumidores una mejor información sobre el impacto medioambiental de los productos, sin

alterar las propiedades del producto que lo hacen apto para su uso.

3.2. Öko Tex

El Öko-Tex Standard 100 es un distintivo de carácter europeo que garantiza la ausencia de sustancias nocivas en los productos textiles durante todo su proceso de transformación, hasta llegar al consumidor final.

La etiqueta Öko-Tex Standard 100 es concedida por los Centros de Investigación Textil asociados a la Asociación Internacional. Esta asociación tan sólo admite un miembro por país, siendo AITEX el que otorga la Öko-Tex en España.

La ecología textil abarca tres áreas diferentes: la ecología de producción, la ecología humana y la ecología de residuos. El distintivo Öko-Tex Standard 100 se encontraría en lo que se conoce como ecología humana.

El distintivo correspondiente a esta etiqueta existe en una serie de idiomas diferentes. Es necesario que la etiqueta incluya el número del informe del ensayo y el nombre del laboratorio que ha realizado los análisis^{2,4)}.

Existen cuatro clases de productos:

- Producto clase I: Productos para bebés. Son aquellos artículos para bebés y niños menores de 2 años, con excepción de la ropa de cuero.
- Producto clase II: Productos en contacto directo con la piel. Artículos en los que la totalidad de su superficie está en contacto con la piel.
- Producto clase III: Productos que no están en contacto con la piel. Son aquellos en los que sólo una pequeña parte de su superficie está en contacto directo con la piel.
- Producto clase IV: Mobiliario y material de decoración. En este grupo se incluyen los elementos decorativos como manteles, cortinas, alfombras, etc.

3.3. GuT Eco-label

Esta etiqueta se aplica sobre alfombras y otros elementos decorativos del suelo, siendo sus restricciones similares a las establecidas por la Öko-Tex.

Los objetivos de GuT Eco-label son también similares a las etiquetas ya nombradas:

- Proporcionar productos que se fabriquen de forma compatible con el medio ambiente.
- Promover el bienestar de los consumidores

- Optimizar el ciclo de vida del producto.

Dentro de este plan, se hace hincapié, no solo en las pruebas de los productos, sino también en el lugar de fabricación y en todo su ciclo de vida, incluida su eliminación^{2,5)}.

4. PRESENCIA DE METALES PESADOS EN TEJIDOS

Para la obtención de una ecoetiqueta es necesario cumplir todos y cada uno de los requisitos establecidos por éstas, no sólo en el producto acabado, sino también en todo su proceso de elaboración y en todo su ciclo de vida.

Entre los diferentes parámetros que se evalúan a la hora de otorgar una ecoetiqueta textil, cabe destacar el contenido de metales pesados en las materias textiles, ya que su presencia siempre ha sido asociada a efectos adversos para la salud del ser humano, incluyendo reacciones alérgicas, neurotoxicidad, nefrotoxicidad y cáncer⁶⁾. La aparición de metales pesados en los tejidos puede ser debida a los procesos de preparación, tintura o acabado, aunque muchas fibras naturales presentan metales pesados propios de la materia prima.

Cada etiqueta ecológica establece unos valores límites para los diferentes metales pesados.

La EU Eco-label no fija un valor límite para los metales pesados en los tejidos, sino que limita su concentración en los colorantes utilizados³⁾. Estos valores se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Valores límite de metales pesados (mg metal/kg colorante) establecidos en la ECU Eco-label)

Metal	Valor máximo (mg/kg colorante)
Arsénico	50
Plomo	100
Cadmio	20
Cromo	100
Cinc	1500
Cobre	250
Níquel	200
Estaño	250
Mercurio	4

En el caso de la GuT Eco-label no se fija un valor límite para cada metal, sino que exige que la

suma de todos los metales pesados presentes en el tejido no supere los 100 mg/Kg⁵⁾.

En cambio, la Öeko-Tex establece, dependiendo de la clase del producto, un valor límite para cada metal pesado extraíble (tabla 2). Se entiende como extraíble, todo aquel metal que puede ser extraído con una preparación ácida (tipo saliva) para los productos de la clase I⁴⁾.

TABLA 2

Valores límite de metales pesados (mg metal/kg tejido) establecidos en la Öeko Tex

Metal	Clase I (mg/kg tejido)	Clase II-IV (mg/kg tejido)
Arsénico	0,2	1,0
Plomo	0,2	1,0
Cadmio	0,1	0,1
Cromo	1,0	2,0
Cobalto	1,0	4,0
Cobre	25,0	50,0
Níquel	1,0	4,0
Mercurio	0,02	0,02

4.1. Determinación de los metales pesados

La determinación de los metales pesados se puede realizar mediante espectrofotometría de absorción atómica o por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

Estas técnicas se basan en suministrar una determinada cantidad de energía a los átomos que se encuentran en estado fundamental (E_0). Esta energía es absorbida por los átomos llevándolos a un nuevo estado energético (E_1), el cual se denomina estado excitado.

La cantidad de energía necesaria para llevar un átomo de su estado fundamental al excitado se llama energía de excitación E :

$$E = E_1 - E_0$$

Esta energía se puede suministrar de diferentes maneras: térmicamente, eléctricamente, por inducción electromagnética, etc.

Cuando los átomos en estado excitado vuelven nuevamente a su estado fundamental, éstos ceden una determinada cantidad de energía cuantitativamente idéntica a su energía de excitación, siempre de una misma forma, emitiendo radiaciones a una determinada longitud de onda.

La cantidad de radiación emitida es proporcional al número de átomos en estado excitado.

La espectrofotometría de absorción atómica requiere que los átomos se encuentren en fase gaseosa, lo que implica que los metales presentes en la muestra deben sufrir una vaporización a altas temperaturas. A este proceso se le conoce como atomización y existen dos técnicas principales: atomización con llama y atomización electrotrémica⁸⁾.

Cuando se trabaja con concentraciones de metales muy bajas se utiliza la atomización electrotrémica, conocida como horno de grafito, mientras que cuando se requiere una menor sensibilidad se emplea el espectrofotómetro de absorción atómica con atomizador con llama.

En la atomización con llama, la muestra se convierte primero en una fina niebla formada por pequeñas gotas de disolución por medio de un nebulizador (figura 4).

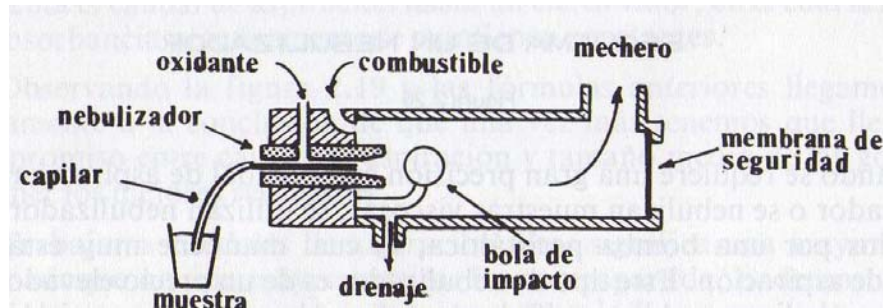


FIGURA 4: Conjunto de nebulizador para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica de llama (fuente: D.Harvey)

La muestra es aspirada hacia una cámara de aerosol, haciendo pasar, a alta presión, un chorro formado por uno o varios gases de combustión a través de un tubo capilar inmerso en la muestra. El impacto de la muestra contra la perla de vidrio produce una niebla en aerosol. Esta niebla se mezcla con los gases de combustión en la cámara de aerosol antes de pasar al quemador, donde la energía térmica de la llama separa la niebla en un aerosol seco compuesto por pequeñas partículas sólidas. Finalmente, la energía térmica volatiliza las partículas, produciendo un vapor consistente en especies moleculares, iónicas y átomos libres.

Una vez la muestra ha sido nebulizada y homogeneizada con el gas oxidante y el combustible, la mezcla atraviesa el mechero donde se producirá la llama.

La forma más habitual de introducir las disoluciones en el atomizador de llama es mediante la aspiración continua de la muestra a través del quemador al mismo tiempo que se controla la absorbancia. Este tipo de aspiración requiere una gran cantidad de muestra, en general 2-5 ml.

La principal ventaja de la atomización con llama es la reproducibilidad con que la muestra se introduce en el espectrofotómetro. Uno de sus inconvenientes es que la eficiencia de la atomización es a veces escasa, lo que puede ser debido a dos razones. La primera es que la mayor parte de la niebla aerosol producida durante la nebulización está formada por gotitas demasiado grandes para que los gases de combustión las conduzcan hasta la llama, por lo tanto el 95% de la

muestra no alcanza la llama. La segunda razón es que el gran volumen de gases de combustión produce una dilución de la muestra⁸⁾.

En el caso de la atomización electrotrémica se utiliza un calentamiento por resistencia en lugar de por llama, obteniéndose una importante mejora de la sensibilidad. Un atomizador electrotrémico típico, conocido también como horno de grafito, está formado por un tubo cilíndrico de grafito de 1-3 cm de longitud y 3-8 mm de diámetro. Este tubo de grafito se encuentra alojado en un sistema que sella los extremos del tubo con unas ventanas transparentes. El aparato permite el paso de un chorro continuo de gas inerte, que protege al grafito de la oxidación y elimina los productos gaseosos que aparecen durante la atomización. Por el tubo de grafito pasa una corriente eléctrica que produce un calentamiento por resistencia (figura 5).

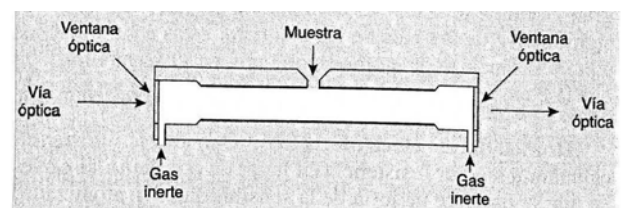


FIGURA 5: Atomizador electrotrémico para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica-horno de grafito (fuente: D.Harve)

Las muestras de entre 5 y 50 µl se inyectan en el tubo de grafito a través de un pequeño agujero situado en el extremo del tubo. La atomización se realiza en tres fases. En la primera, la muestra se seca usando una corriente que eleva la temperatura del tubo de grafito hasta unos 110°C, quedando un residuo sólido. En la segunda fase, llamada formación de cenizas, la temperatura aumenta hasta 350-1200°C de forma que toda la materia orgánica presente en la muestra se convierte en CO₂ y H₂O y la material inorgánica volátil se evapora.

Los gases producidos se eliminan mediante un flujo de gas inerte. En la fase final, la muestra se atomiza gracias a un rápido aumento de la temperatura a 2000-3000°C. El resultado es un pico de absorbancia discontinuo cuya altura o área son proporcionales a la cantidad de analito inyectado en el tubo de grafito.

En la mayoría de los casos, la atomización electrotrémica mejora de forma significativa la sensibilidad, ya que atrapa un analito gaseoso dentro del pequeño volumen del tubo de grafito. Esta mejora de la sensibilidad, y la consiguiente mejora de los límites de detección, queda contrarrestadas por una significativa disminución de

la precisión. La eficacia de la atomización depende del contacto de la muestra con el tubo de grafito, lo que resulta difícil de controlar de manera reproducible.

La elección del método de atomización más adecuado para la determinación de cada metal dependerá, principalmente, de la concentración de analito en la muestra a analizar. Debido a la gran selectividad de la atomización electrotrémica, se utiliza ésta cuando los límites de detección requeridos son inferiores. Sin embargo, la atomización de llama proporciona mayor precisión y por lo tanto este método se utiliza siempre que sea posible, es decir, cuando la concentración de metal establecida por la ecoetiqueta sea mayor al límite de detección de la técnica (tabla 3). Además, la atomización con llama esta sometida a menos interferencias, el tiempo de análisis es más corto y exige menos experiencia por parte del operario⁸⁾.

TABLA 3

Comparación de los límites de detección de las dos técnicas: espectrofotometría de absorción atómica con llama y electrotrémica

Metal	Límites de detección	
	Atomización con llama (ppm)	Atomización electrotrémica (ppb)
Co	0,03	0,5
Cr	0,05	0,1
Cu	0,002	0,2
Ni	0,01	0,8
Pb	0,1	1,6

Existen otros métodos de atomización que se utilizan para algunos elementos concretos. Tal es el caso de la generación de hidruros que consiste en formar un compuesto volátil mediante una reacción química. Elementos como As, Se, Sb, Bi, Ge y Te forman hidruros volátiles cuando reaccionan con NaBH₄ en medio ácido. Un gas inerte transporta estos hidruros volátiles a un tubo de observación de cuarzo calentado en una llama. El mercurio se determina con un método de vapor frío en el que se reduce a mercurio elemental. Un gas inerte transporta al Hg volátil hasta un tubo de observación no calentado situado en la vía óptica del aparato⁸⁾.

Una técnica alternativa a las indicadas es la espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la cual se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda específica de cada metal permite determinar el metal cualitativamente,

mientras que la intensidad de la radiación emitida proporciona información para su cuantificación. Finalmente, cabe destacar que la espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente permite analizar, de manera simultánea, todos los elementos, lo que es muy útil en el caso de disponer de una elevada cantidad de muestras a analizar. Respecto a la espectrofotometría de absorción atómica, sus inconvenientes son el mayor coste de adquisición y mantenimiento del equipo, la necesidad de un volumen de muestra más elevado y la sensibilidad menor que cuando se emplea la atomización electrotrémica⁹.

5. CONCLUSIONES

5.1. El etiquetado ecológico permite a los consumidores obtener, de forma clara y sencilla, información sobre el producto adquirido. En los últimos años la aparición de diferentes ecoetiquetas ha aumentado de manera considerable, lo que ha provocado que el consumidor no conozca realmente las diferencias entre unas y otras etiquetas, llevando en muchos casos a la confusión. A pesar de esto, las ecoetiquetas estimulan a los productores a optimizar sus procesos para fabricar productos con menos repercusiones sobre el medio ambiente.

5.2. Un parámetro importante a considerar para la obtención de las diferentes ecoetiquetas es el contenido de metales pesados en las materias textiles. Se debe destacar que la espectrofotometría de absorción atómica con atomización de llama es una técnica suficientemente sensible para alcanzar los límites de detección de la mayoría de metales establecidos por las ecoetiquetas. Además, respecto a la atomización electrotrémica, esta técnica proporciona una mayor reproducibilidad de los resultados y un menor tiempo de análisis.

5.3. En el caso de disponer de una cantidad de muestra escasa o bien si se requiere de una mayor sensibilidad, será conveniente decantarse por el empleo del horno de grafito, con el cual se consiguen unos límites de detección más bajos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en el horno de grafito, las pequeñas fluctuaciones debidas a las condiciones de trabajo adquieren una mayor importancia, ya que se trabaja con concentraciones muy pequeñas (del orden de ppb).

5.4. Finalmente, se debe destacar que la espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente permite analizar un gran número de elementos simultáneamente, lo que reduce significativamente el tiempo de análisis. Su principal desventaja respecto a la absorción atómica es su elevado coste, tanto de adquisición como de mantenimiento del equipo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.clminnovacion.com/documentacion/medioambiente/ecoetiqueta.htm>.
2. ECOTEXTILE'98 – SUSTAINABLE DEVELOPMENT . Proceedings of the Conference, Ecotextile'98, the Bolton Mota House, 7&8 April 1998 Edited by A Richard Horrocks. Faculty of technology Bolton Institute.
3. http://ec.europa.eu/environment/index_en.htm
4. www.oeko-tex.com.
5. <http://www.gut-ev.de>.
6. H. Zollinger. Color Chemistry. Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH (2005).
7. L. Ximénez Herraiz. Espectroscopía de Absorción Atómica. P.Analíticas (1982).
8. D. Harvey. Química Analítica Moderna. McGraw-Hill (2002).
9. I.Rezić, I.Steffan, ICP-OES determination of metals present in textile materials. Microchemical Journal 85, 46–51(2007).