

Evaluación de la extracción de plomo y cadmio de vajilla cerámica vidriada

Maritzza E. Flores, Marcela M. Idrovo, Damián V. Flores

Centro de Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos (CESEMIN), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca, Campus Balzay, Av. Víctor Manuel Albornoz y Av. De Los Cerezos, CP 010103 Cuenca, Ecuador.

Autor para correspondencia: maritzza.flores@ucuenca.edu.ec

Fecha de recepción: 30 de marzo 2016 - Fecha de aceptación: 20 de mayo 2016

RESUMEN

Se evalúa si una sola extracción, mediante la aplicación de un método de ensayo normalizado que simula condiciones extremas de uso, permite determinar el contenido total de plomo y cadmio presente en piezas de vajilla cerámica que entran en contacto con los alimentos y su implicación en el resultado analítico. Se aplicó el método de ensayo varias veces sobre materiales de referencia de cerámica con diferentes concentraciones iniciales de plomo y el cadmio para cuantificar la liberación sucesiva de ambos metales. El lixiviado en cada aplicación se analizó por absorción atómica. Los resultados mostraron que una sola aplicación del método de ensayo no extrae todo el plomo y el cadmio en la vajilla cerámica. Se observaron liberaciones posteriores para todas las piezas de cerámica a prueba con diferente concentración inicial. Para cadmio se registraron las siguientes variaciones en las extracciones: 40 a 95% en la primera extracción, de 0 a 28% en la segunda, de 0.2 hasta 21% en la tercera, y de 1 a 40% en la cuarta. Para el plomo, se registraron los subsiguientes valores en los lixiviados entre el 50 y el 93% en la primera prueba, entre el 2 y el 24% en la segunda, entre el 2 y el 18% en la tercera y entre el 2 y el 17% en la cuarta extracción. Los resultados revelan que la cantidad total de plomo y cadmio liberado en una sola prueba estándar no reflejan el contenido total de plomo y cadmio que las piezas de cerámica liberan a largo plazo después de su uso.

Palabras clave: Superficies de cerámica vidriada, la prueba estándar de extracción, las pruebas individuales y múltiples de extracción, el plomo y el cadmio lixiviados.

ABSTRACT

This article assesses if a single extraction, by applying a standardized test method, which simulates extreme conditions of use, determines the total content of lead and cadmium in ceramic ware pieces that come into contact with food, and their implication in the analytical result. The test method was applied several times on ceramic reference materials with different initial concentrations of lead and cadmium as to quantify the successive liberation of both metals. The leachate at each application was analyzed by atomic absorption. Results showed that a single application of the test method does not extract all of the lead and cadmium in glazed tableware pottery. Subsequent liberations for all tested ceramic pieces with different initial concentration were noticed. For cadmium the following variation in extractions were recorded: 40 to 95% in the first extraction, 0 to 28% in the second, 0.2 to 21% in the third, and 1 to 40% in the fourth leachate test. For lead, the subsequent values were recorded: a leachate varying between 50 and 93% in the first test, between 2 and 24% in the second, between 2 and 18% in the third and between 2 and 17% in the fourth extraction. The results reveal that the total amount of lead and cadmium released in a single standard test do not reflect the total content of lead and cadmium that ceramic pieces after long-term use liberate.

Keywords: Glazed ceramic surfaces, standard extraction test, single and multiple extraction tests, lead and cadmium leachate.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados constituyen un riesgo considerable para la salud. Entre los más peligrosos se encuentran el plomo y el cadmio (Pérez & Azcona, 2012). Los metales pesados provocan serios daños en el organismo. El plomo que no es excretado permanece en el cuerpo por periodos prolongados y se intercambia entre 3 compartimientos: sangre, huesos y dientes, que contienen casi la totalidad del plomo, y en otros tejidos. El plomo almacenado en los huesos y dientes puede volver a entrar a la circulación durante periodos de deficiencia de calcio, como el embarazo, lactancia y osteoporosis (Poma, 2008). Por su parte, los efectos tóxicos del cadmio se manifiestan especialmente en los huesos y riñones y las personas que tienen bajas reservas de hierro son particularmente vulnerables a estos efectos adversos (Pérez & Azcona, 2012).

Muchos casos de envenenamiento con plomo son causados por productos disponibles en el hogar. Una fuente de plomo es la vajilla de cerámica vidriada, ya que, los compuestos de plomo han sido usados para vidriado de vajillas puesto que estos bajan el punto de fusión, amplían el rango de procesamiento, proporcionan baja tensión superficial, y permiten una gran flexibilidad en la formulación de una composición que logre propiedades de baja expansión, superficie suave y alto brillo (Lehman, 2002). No todos los vidriados cerámicos desprenden plomo y cadmio, sino aquellos cocidos a bajas temperaturas y con altas dosificaciones de estos metales en el vidriado. Vega *et al.* (1994) demostró que el uso de la cerámica vidriada, la frecuencia con que se emplea ésta y el tiempo en que ha venido siendo utilizada, se asocia a una mayor concentración de plomo en la sangre de los niños. Los casos de envenenamiento con plomo resultantes del consumo de bebidas ácidas almacenadas en recipientes cerámicos vidriados han sido reportados desde Pakistán, Japón, México hasta Yugoslavia.

Se cree que el curado ácido de las piezas cerámicas, es decir, un lavado con vinagre previo al primer uso, sería una medida preventiva para disminuir los riesgos de una intoxicación con plomo y cadmio. Estudios realizados en México (Torres *et al.*, 1999) en vasijas de barro vidriadas demostraron que aunque el contenido de plomo disminuyó proporcionalmente con el número de lavados, el plomo residual se conservó por arriba de los niveles permisibles, por lo que no sería una medida preventiva adecuada y presenta el hecho de que los metales no se extraen en su totalidad con tan sólo un primer contacto con la solución lixiviante. Sin embargo, en un estudio realizado por Schellenberg (1990) sobre la dependencia del plomo lixiviable en vidriados cerámicos, de los tratamientos previos, afirmó que el efecto del tiempo de lixiviado mostró que la mayoría del plomo se disuelve dentro del minuto de la adición del ácido, con muy poco incremento luego de las 24 horas.

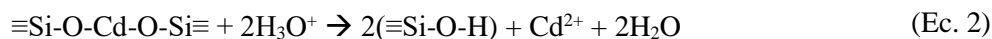
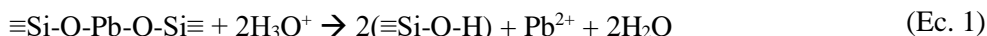
La Directiva Marco de la Unión Europea 89/109/EEC (1988)¹ establece que "los materiales en contacto con alimentos deberán ser inocuos y no deben transferir constituyentes en cantidades que podrían poner en peligro la salud humana o inducir una modificación inaceptable de la composición de los productos alimenticios". La Directiva establece diez grupos de materiales y artículos regulados en directivas específicas, entre ellos los cerámicos (Conti, 2008).

Para determinar el contenido de metales pesados de los artículos cerámicos que entren en contacto con los alimentos, éstos deben ser sometidos a pruebas de extracción utilizando soluciones simulantes para tratar de reproducir las condiciones más extremas de uso de dichos artículos. Para ello, se establecieron métodos de ensayo estandarizados, los más conocidos a nivel internacional son: "Tests For Lead Extracted From Glazed Surfaces ASTM C-738-94" (American Society for Testing and Materials, 1999); "Standard test method for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surfaces, ISO/AWI 6486-1: Ceramic ware, glass-ceramic ware, and glass dinnerware in contact with food - Release of lead and cadmium - Part 1: Test method" (International Organization for Standardization, 1999); y "Toxic metal release of ceramic ware - Test methods-BS 6748:1986 + A1:2011" (British Standards Institution, 2005). En Ecuador, el método de ensayo para la determinación de la solubilidad de plomo y cadmio de vajillas cerámicas vidriadas, fue establecido por el INEN (Instituto Ecuatoriano de Normalización) como Norma NTE INEN 1802:2006. Este método está basado tanto en el de ASTM como en el de la ISO, y los tres se basan a su vez en un método adaptado de un procedimiento estandarizado de Alemania y propuesto en 1973 por Krinitz y Franco (Friberg *et al.*, 1975). Todos estos

¹ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A31989L0109>

métodos consideran el mismo principio: poner la superficie de los artículos cerámicos vidriados (vajillas cerámicas) en contacto con una solución de ácido acético al 4% (V/V) por 24 horas a una temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ para extraer el plomo y el cadmio que estén presentes por lixiviación; es decir, la migración de dichos metales desde la superficie vidriada hacia la solución. Los metales que han migrado son determinados en la solución lixivante por métodos espectrofotométricos, como la técnica de llama por absorción atómica. El resultado de la concentración de plomo y cadmio presentes en el artículo cerámico se reporta en mg del metal por litro de solución lixivante y dicho resultado permite a los organismos de control, en cada país, decidir si prohibir o no la venta de estos artículos cerámicos, dependiendo de si sobrepasan o no, para cada tipo de pieza, los valores permitidos de plomo y cadmio. De acuerdo a la norma ecuatoriana, INEN NTE 1805:2006, que establece los requisitos para productos cerámicos semivitrificado y no vitrificados, vajilla y demás artículos de uso doméstico, los límites permitidos son ≤ 0.5 mg/l para plomo y ≤ 0.25 mg/l para cadmio, en el caso de tazas y jarros, determinados aplicando la norma NTE INEN 1802:2006.

Se conoce que la migración de plomo y cadmio desde el material cerámico en contacto con alimentos ácidos puede ser el resultado de reacciones de intercambio iónico controladas por difusión, como las representadas en las Ecuaciones 1 y 2 (Dong *et al.*, 2015):



Se han realizado varios estudios para conocer más sobre el proceso de extracción de los metales desde el vidriado hacia la solución lixivante, como la investigación realizada por Bolle *et al.* (2012) sobre los efectos del vidriado, la temperatura, el pH y el alimento simulante sobre la migración del plomo de la vajilla cerámica en contacto con los alimentos, o como la investigación de Valadez *et al.* (2011) sobre la lixiviación de plomo, cadmio y cobalto de contenedores de arcilla vidriada por efecto del pH de los alimentos. Sin embargo, ya que desde sus inicios el método de análisis basado en el de Krinitz y Franco (Friberg *et al.*, 1975) ha sido adoptado a nivel internacional, prácticamente sin cambios hasta la fecha, más en sí mismo, el método no ha sido objeto de investigación en cuanto a especificar qué es lo que realmente se está reportando en un resultado analítico, se realiza la presente investigación con la finalidad de responder a este interrogante y establecer que refleja un resultado analítico, reportado tras una sola extracción de los metales y la significancia del plomo y cadmio residual de las subsiguientes extracciones.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestras de cerámica vidriada

Cuatro grupos de materiales cerámicos vidriados, con cuatro piezas cada uno, con diferentes concentraciones iniciales de plomo y cadmio (bajas a altas) fueron seleccionados para el enfoque experimental. El rango de concentración inicial, de acuerdo a lo especificado por el proveedor, para el grupo de concentración baja es de 0.5 a 1.6 mg/l para Pb y para Cd de 0.02 a 0.05 mg/l; para el de concentración media de 3.9 a 7.2 mg/l para Pb y de 0.3 a 1.7 mg/l para Cd; para el de concentración media alta es de 8 a 22 mg/l para Pb y de 7 a 20 mg/l para Cd, y el rango para el grupo de concentración alta es de 24 a 34 mg/l para Pb y de 20 a 31 mg/l para Cd. Los experimentos de lixiviación para estos grupos de materiales se aplicaron en cuatro repeticiones, considerando que las extracciones posteriores a la cuarta serían poco significativas para el estudio.

2.2. Equipos, materiales y reactivos

El ensayo se llevó a cabo en una cabina climatizada con control automático de compensación de temperatura, que fue necesaria para mantener la temperatura durante el ensayo de 24 horas a $22\pm 2^{\circ}\text{C}$. Se empleó para el análisis de los metales en el lixiviado el equipo de Absorción Atómica Analyst 400

de Perkin Elmer, con manejo mediante el software WinLab32, calibrado, con lámparas de descarga sin electrodo de plomo y cadmio. El material de vidrio de laboratorio (balones de aforo, pipetas, probetas) fue de clase A, calibrado y verificado. Las soluciones de ácido acético al 4%(V/V)² que se emplearon para las diferentes extracciones se prepararon a partir de ácido acético concentrado, de grado analítico, y las soluciones para calibración del equipo de absorción atómica fueron estándares (1000 mg/l) certificados trazables al NIST³.

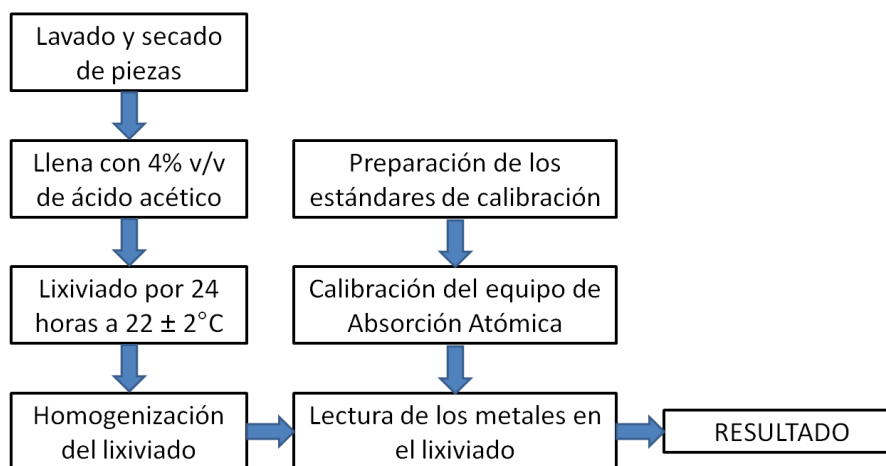


Figura 1. Esquema seguido para la realización del ensayo, de acuerdo a la norma NTE INEN 1802:2006. (Tomado y adaptado de EURACHEM/CITAC Guide CG 4, 2000, página 72).

2.3. Método de ensayo

El método de ensayo estandarizado y validado, que se aplicó a todas las muestras por igual fue el NTE INEN 1802:2006⁴, realizando una extracción de las cuatro piezas de cerámica en cada grupo de concentración baja a alta, cuyo procedimiento se presenta en forma resumida en la Figura 1. Dicho procedimiento se aplicó por completo durante cada una de las cuatro ocasiones sucesivas en las que se realizaron las extracciones después de 24 horas de lixiviación. Al finalizar el tiempo de lixiviación y tomarse la muestra para la lectura, se vació cada recipiente, se lavó y se dejó secar para la siguiente prueba que, por razones operativas del laboratorio, se realizó cada semana. Los límites de detección establecidos para el método, en el proceso de validación llevado a cabo en las condiciones de operación del laboratorio, fueron de 0.017 mg/l para plomo y de 0.002 mg/l para cadmio; límites similares para estudios de este tipo fueron obtenidos por Ajimal *et al.* (1998).

2.4. Determinación analítica

La determinación analítica se realizó en los lixiviados obtenidos de cada una de las 16 piezas de cerámica (4 piezas por grupo) sometidas a ensayo. Las lecturas fueron con tres réplicas para cada pieza, tomando el promedio de estas tres como valor a reportar. El equipo de absorción atómica se calibró antes de cada determinación analítica con soluciones patrón preparadas a partir de los estándares certificados y trazables NIST⁵. Se utilizaron los siguientes patrones de calibración: de 0.15, 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 ppm para cadmio y de 0.25, 0.50, 1.0, 2.5 y 5.0 ppm para plomo, que fueron definidos para el rango de trabajo establecido en la validación del ensayo en el laboratorio. Los lixiviados con contenidos de metal mayores al rango lineal fueron diluidos empleando solución de ácido acético al 4%(V/V) y considerando la

² % v/v: porcentaje referido al volumen

³ NIST: National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov/).

⁴ NTE INEN 1802:2006: Productos cerámicos, vajilla, método, ensayo, contenido de plomo y cadmio. Primera revisión 2006-03. Norma Técnica Ecuatoriana Voluntaria. QU 08.05-305, CDU: 666.5, CIU: 3610, ICS: 81.060.99, Quito, Ecuador. Disponible en <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.1802.2006.pdf>.

⁵ http://www.ohdsa.com/certificado_nist.html

dilución realizada para el cálculo de los resultados. La longitud de onda utilizada para plomo fue de 283.31 nm y para cadmio 228.80 nm, de acuerdo a lo establecido en la Norma INEN NTE 1802:2006. Para verificación de la linealidad de la curva de calibración, el criterio de aceptación empleado fue de un coeficiente de correlación superior a 0.99 (ISPCH, 2010).

2.5. Análisis de datos

El análisis de datos obtenidos, dados en unidades de concentración (mg/l) para cada metal y muestra en cada proceso de extracción, se realizó de manera descriptiva. El análisis permitió describir la relación entre el porcentaje de metales lixiviados y el número de extracciones realizadas. El estudio no permitió la identificación de la interacción entre el nivel de concentración inicial y el número de repeticiones para la lixiviación. El porcentaje de plomo y cadmio obtenidos en cada extracción, se calculó considerando como total la sumatoria de las cuatro extracciones sucesivas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos en porcentaje (ver Tabla 2 y 4) se observa que para muestras con rangos bajos de contenido total de plomo y cadmio, en la primera extracción se obtienen porcentajes de los metales lixiviados significativamente mayores a las subsiguientes, en concordancia con lo obtenido también por Schellenberg (1990) para el caso de extracción de plomo en piezas de cerámica de origen variado. Sin embargo, llama la atención que en la tercera y cuarta extracción los porcentajes obtenidos tanto para plomo como para cadmio, son muy superiores a lo obtenido en la segunda extracción; lo cual, a tan bajos niveles de concentración, obtenidos a partir de la segunda extracción, podría deberse a que las lecturas realizadas están cercanas a los límites de detección, en donde la incertidumbre es mayor al del 15% establecida en el laboratorio para este método de ensayo. En todo caso, el resultado analítico que se reporta considerando los valores obtenidos en la primera extracción, no refleja el contenido total del plomo incluido en la pieza cerámica ya que puede lixivarse más en contactos sucesivos con la solución lixivante. Por otra parte, si bien la concentración obtenida en la primera extracción es superior a los límites máximos permitidos por la norma ecuatoriana, para el tipo de pieza cerámica sometida a ensayo, de 0.5 mg/l para plomo y de 0.25 mg/l para cadmio; las concentraciones obtenidas en la segunda, tercera y cuarta extracción son menores al límite máximo permitido.

En muestras con rangos medios de concentración, los resultados demuestran que la primera extracción no representa el 100% del contenido total de plomo y cadmio que podría tener la pieza cerámica, además, a estos niveles de concentración se observa que el porcentaje de extracción decrece significativamente para la segunda extracción, no así para la tercera y cuarta extracción que presentan porcentajes casi similares a las dos, sin diferencias significativas, tanto para el caso del plomo como del cadmio. En estudios realizados por Dong *et al.* (2014) en contenedores cerámicos vidriados para almacenar alimentos, se determinó que a temperaturas de 20 y 40°C la concentración obtenida de plomo es función de la raíz cuadrada del tiempo, para períodos cortos de tiempo, y que varía directamente con el tiempo para períodos de contacto más largos y a mayores temperaturas (60°C). En ambos casos, en concordancia con este estudio, la liberación de los metales no termina en un período de tan solo 24 horas de lixiviación. De igual manera, en concordancia con este estudio, a temperaturas de 20°C Dong *et al.* (2015) obtuvieron altas extracciones de plomo y cadmio en las primeras 24 horas de contacto con la solución lixivante y aunque hasta las 140 horas de contacto aún se extraían los

Tabla 1. Concentración media y desviación estándar de plomo (mg/l) en cada extracción en muestras con rangos bajos, medios, medios altos y altos de concentración.

Número de extracción	Plomo (mg/l)							
	Rangos bajos		Rangos medios		Rangos medios altos		Rangos altos	
	M	DT	M	DT	M	DT	M	DT
1	0.935	0.181	5.640	0.570	14.850	4.353	30.215	2.029
2	0.048	0.016	2.295	0.148	2.488	0.876	1.111	0.042
3	0.205	0.047	1.305	0.045	1.118	0.116	0.719	0.049
4	0.194	0.030	1.283	0.054	0.915	0.146	0.580	0.048

Tabla 2. Media y desviación estándar del porcentaje de plomo (%) en cada extracción en muestras con rangos bajos, medios, medios altos y altos de concentración.

Número de extracción	Plomo (%)							
	Rangos bajos		Rangos medios		Rangos medios altos		Rangos altos	
	M	DT	M	DT	M	DT	M	DT
1	67.41	5.43	53.51	2.84	75.46	9.27	92.62	0.06
2	3.43	0.85	21.87	1.95	13.72	6.37	3.41	0.10
3	14.97	3.34	12.41	0.34	5.94	1.47	2.20	0.00
4	14.19	2.38	12.22	0.94	4.89	1.43	1.78	0.03

Tabla 3. Concentración media y desviación estándar de cadmio (mg/l) en cada extracción en muestras con rangos bajos, medios, medios altos y altos de concentración.

Número de extracción	Cadmio (mg/l)							
	Rangos bajos		Rangos medios		Rangos medios altos		Rangos altos	
	M	DT	M	DT	M	DT	M	DT
1	0.031	0.008	0.609	0.119	11.404	3.473	26.820	0.933
2	0.000	0.000	0.369	0.023	0.778	0.134	0.427	0.148
3	0.004	0.006	0.254	0.032	1.004	0.172	0.732	0.216
4	0.014	0.007	0.252	0.025	0.633	0.108	0.374	0.071

Tabla 4. Media y desviación estándar del porcentaje de cadmio (%) en cada extracción en muestras con rangos bajos, medios, medios altos y altos de concentración.

Número de extracción	Cadmio (%)							
	Rangos bajos		Rangos medios		Rangos medios altos		Rangos altos	
	M	DT	M	DT	M	DT	M	DT
1	64.50	17.75	40.73	3.31	81.50	6.13	94.62	0.80
2	0.00	0.00	25.01	1.97	5.98	2.08	1.50	0.46
3	7.36	9.01	17.15	0.83	7.68	2.60	2.57	0.65
4	28.14	9.05	17.11	2.10	4.85	1.63	1.33	0.30

metales plomo y cadmio; la cantidad extraída a partir de las 24 horas ya no aumentó significativamente, llegando a partir de las 100 horas de contacto a mantenerse prácticamente constante. Resultados semejantes fueron reportados en México (Torres *et al.*, 1999) en un estudio para probar la eficacia de lavados con ácido acético de piezas cerámicas tradicionales, pero con concentraciones más altas de metal. En cuanto a los límites máximos permitidos por la norma ecuatoriana, las concentraciones obtenidas en la segunda, tercera y cuarta extracción son mayores al límite máximo permitido en todos los casos para plomo y en la mayoría de los casos para cadmio.

En muestras con rangos medios altos de concentración de plomo y cadmio, la primera extracción es muy significativa respecto a las demás extracciones. Adicionalmente, tanto para cadmio como para plomo, hasta la cuarta extracción, los valores obtenidos superan los límites máximos permitidos establecidos en la norma, en todos los casos. Puede también observarse que se presenta una incongruencia del proceso de extracción en el caso del cadmio, ya que la tercera extracción es superior a la segunda, no así en el caso del plomo ya que simplemente con cada extracción decrecen los valores obtenidos. En muestras con rangos altos de contenido de plomo y cadmio, los porcentajes de estos metales, obtenidos en la primera extracción, representan valores sumamente altos con respecto a todas las extracciones subsiguientes. Es importante remarcar que el comportamiento se presenta para ambos metales por igual, con porcentajes de extracción superiores al 92%. Por otra parte, la incongruencia en el proceso de extracción, a este nivel de concentración, no se presenta para el plomo, manteniéndose aún para el cadmio al comparar los valores obtenidos en la tercera extracción respecto a la primera. Puede observarse además que en todos los casos los valores obtenidos en todas las extracciones superarían también los límites máximos permitidos establecidos en la norma.

En el estudio realizado por Valadez *et al.* (2011), en el cual se empleó alimentos y soluciones de ácido acético para simular el uso prolongado de contenedores cerámicos vidriados hechos a mano, se estableció también que a las 45 horas de contacto con la solución lixivante aún se extraían cantidades significativas de metales, coincidiendo con lo obtenido en este estudio.

En todas las extracciones realizadas hay diferencias en los porcentajes de extracción de plomo respecto a la extracción de cadmio, tal diferencia podría atribuirse al proceso mismo de lixiviación y a la diferencia de contenido de óxidos de cada metal en el esmalte. Como lo explica Demont *et al.* (2012), la migración de plomo y cadmio desde la superficie del vidriado no se da en la misma proporción, pues la creación de complejos es una acción importante en la desconexión de los iones metálicos de la superficie, y la selectividad hacia un ion particular dependerá del valor de la constante de equilibrio para formar un quelato; es decir, cuanto mayor sea el grado en el que el catión esté ligado al ligando, mayor las posibilidades de que se forme un complejo entre el ion metálico y la solución lixivante. Por otra parte, Dong *et al.* (2014) mencionan que a la temperatura de 20°C, muy similar a la que se desarrolló el presente estudio, los metales se lixivian vía intercambio iónico de cationes como el plomo y el ion H_3O^+ , proceso controlado por inter difusión a través de la estructura de los materiales cerámicos y que existe una falta de concordancia entre las proporciones de óxido de diferentes metales pesados en el esmalte cerámico y su liberación en el lixiviado, lo cual indica un proceso de liberación incongruente.

Finalmente, en las Figuras 2 y 3 puede observarse que, en ninguno de los casos, la primera extracción podría ser considerada como reflejo del contenido total de plomo y cadmio que podría contener una pieza cerámica; mas bien lo que se observa es que un gran porcentaje se obtiene en la primera extracción. Así mismo, los valores obtenidos en la primera extracción en casi todos los casos, a excepción de la primera extracción de cadmio en rangos bajos, superan la norma establecida. Podría hablarse de rangos de porcentajes de extracción tanto para plomo como para cadmio pero que no podrían asociarse con los niveles de concentración de las piezas cerámicas, ya que los porcentajes de extracción más bajos (en la primera extracción) se obtuvieron para piezas con niveles medios de contenidos de plomo y cadmio, aunque los porcentajes más altos de extracción se obtuvieran para las piezas cerámicas con altos contenidos de plomo y cadmio.

Al realizar la primera extracción de los metales, la totalidad de la primera capa de esmalte cerámico (considerada a nivel molecular) estaría en contacto directo con la solución lixivante, esto permitiría que los iones de plomo y cadmio pasen fácilmente a la solución lixivante por el mecanismo de intercambio iónico, consiguiéndose elevados porcentajes de extracción de los metales. Sin embargo, durante la segunda y subsiguientes extracciones, la primera capa de esmalte, que ya habría intercambiado la mayoría de los iones de su superficie, no aportaría mayormente a los resultados obtenidos, el aporte

proveniría del contacto de la solución lixiviante con las pequeñas áreas expuestas de las subsiguientes capas de esmalte, a través de los espacios o grietas generadas por la corrosión de la superficie. Un estudio realizado por Rambaldi *et al.* (2014) sobre la corrosión de la superficie de materiales cerámicos vidriados por contacto con soluciones ácidas, demuestra que desde el punto de vista micro estructural son claramente visibles diferencias significativas antes y después del ataque químico de la superficie vidriada de un material cerámico. Su micro estructura después del ataque es muy heterogénea con un efecto de agrietamiento sobre la superficie.

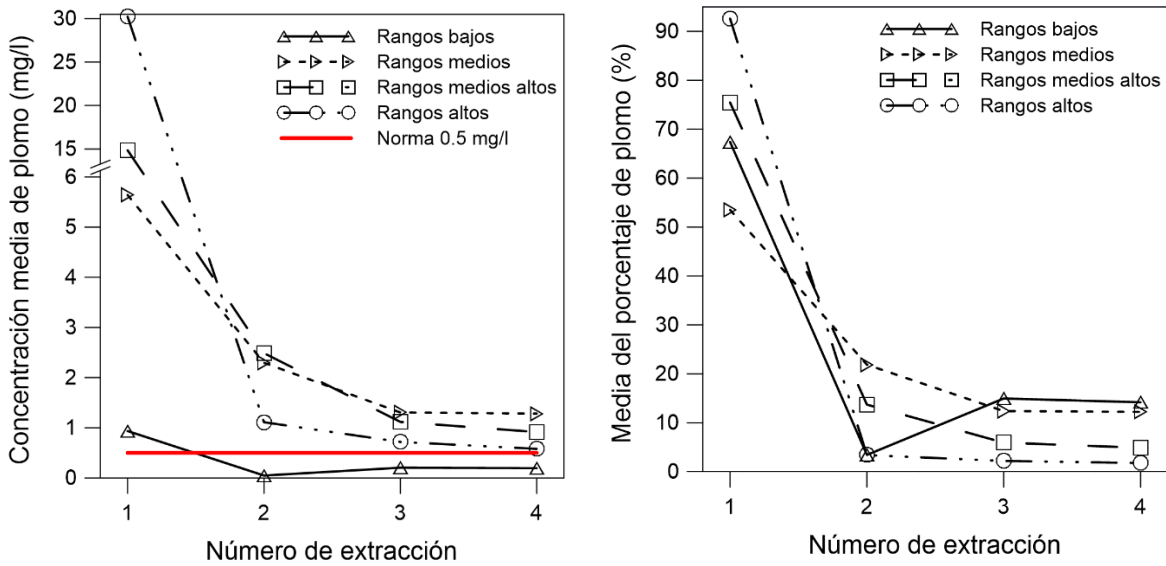


Figura 2. Concentración media de plomo (mg/l) (a) y media del porcentaje de plomo (%) (b) en cada extracción en muestras con rangos bajos, medios, medios altos y altos de concentración.

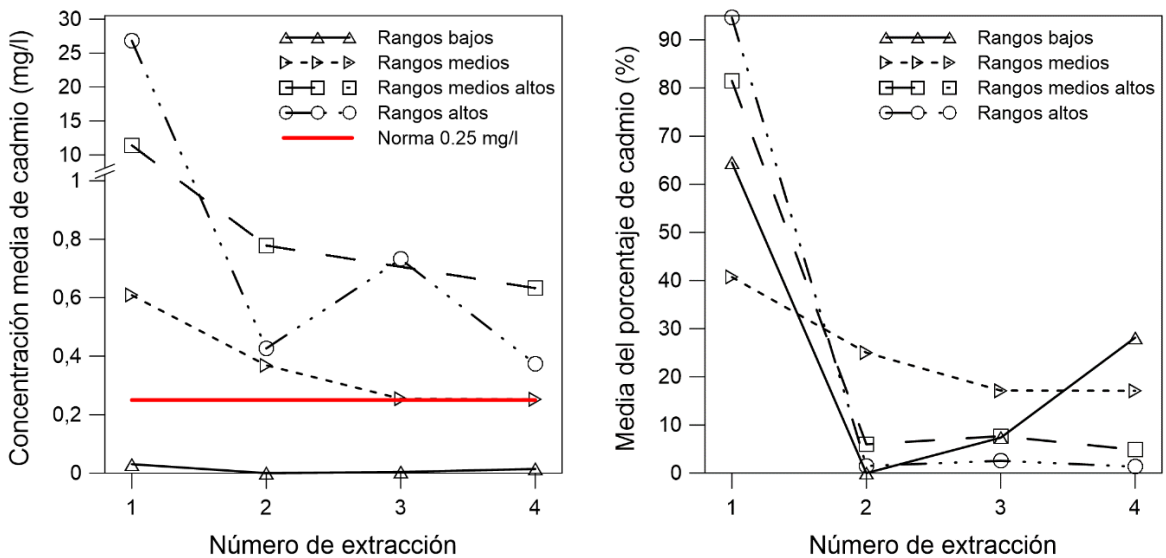


Figura 3. Concentración media de cadmio (mg/l) (a) y media del porcentaje de cadmio (%) (b) en cada extracción en muestras con rangos bajos, medios, medios altos y altos de concentración.

4. CONCLUSIONES

En todas las muestras sometidas a ensayo, los resultados demuestran que en la primera extracción nunca se extrae el 100% del contenido de metal que puede ser lixiviado de las piezas cerámicas, aplicando el ensayo normalizado. Sin embargo, el porcentaje obtenido es lo suficientemente alto respecto a las subsiguientes extracciones como para que sí pueda considerarse significativo y válido el tomar este valor para emitir un reporte de un resultado analítico. Podría también asumirse que el método de ensayo sí representa las condiciones más extremas de uso, por conseguirse altos porcentajes de extracción con una sola aplicación del método de ensayo en las condiciones especificadas en el mismo.

BIBLIOGRAFÍA

- Ajimal, M., A.H. Khan, S. Ahmad, 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wasters. *Water Research*, 32(10), 3085-3091.
- American Society for Testing and Materials, 1999. *Standard test method for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surfaces*. Philadelphia, USA: ASTM C-738-94.
- Bolle, F., V. Fekete, M. Demont, K. Boutakhrit, D. Petit, W. Brian, G. Feraille, J. Van Loco, 2012. Lead migration from ceramic ware in contact with foodstuff: Effect of glaze, temperature, pH and food simulant. *Journal of Food Science and Engineering*, 2, 301-313.
- British Standards Institution, 2005. *Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware*. Test Methods-BS 6748: 1986 + A1: 2011.
- Conti, M., 2008. *Heavy metals in food packagings. The state of the art*. Dakar, Senegal: Intergovernmental Forum on Chemical Safety VI: Global Partnership in Chemical Safety Contributing to the 2020 Goal. Descargado de: http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum6/roomdoc_hmfood.pdf, 10 pp.
- Demont, M., K. Boutakhrit, V. Fekete, J. Bolle, J. Van Loco, 2012. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. *Food and Chemical Toxicology*, 50(3-4), 734-743.
- Dong, Z., L. Lu, Z. Liu, Y. Tang, J. Wang, 2014. Migration of toxic metals from ceramic food packaging materials into acid food simulants. *Mathematical Problems in Engineering*, Vol. 2014, 7 pp.
- Dong, Z., Z. Lu, Z. Liu, 2015. Migration model of toxic metals from ceramic food contact materials into acid food. *Packaging Technology and Science*, 28(6), 545-556.
- Friberg, R., T. Kjellstrom, G. Nordberg, M. Piscator, 1975. *Cadmium in the environment - III. A toxicological and epidemiological appraisal*. U.S. Publication No. EPA-650/2-75-049.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), 2006. *NTE INEN 1802:2006: Productos Cerámicos. Vajilla. Determinación de solubilidad de plomo y cadmio*. Disponible en: <https://archive.org/details/ec.nte.1802.2006>.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), 2006. *INEN NTE 1805:2006: Productos cerámicos. Semivitrificados y no vitrificados. Vajilla y demás artículos de uso doméstico, higiene o tocador. Requisitos*. Disponible en: <https://archive.org/details/ec.nte.1805.2006>.
- Instituto de Salud Pública de Chile (ISPCH), 2010. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición*. Descargado de: http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%201%20validaci%C3%B3n%20de%20M%C3%A9todos%20y%20determinaci%C3%B3n%20de%20la%20incertidumbre%20de%20la%20medici%C3%B3n_1.pdf en marzo 2015, 70 pp.
- International Organization for Standardization, 1999. *Standard test method for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surfaces*. ISO/AWI 6486-1 Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass dinnerware in contact with food - Release of lead and cadmium - Part 1: Test method.

- Lehman, R.L., 2002. *Lead glazes for ceramic foodware*. International Lead Management Center, Inc. Descargado de: <http://www.ilmc.org/Publications/ILMCFinalCombo8-02B.pdf>, 206 pp.
- Pérez, P., M. Azcona, 2012. Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17(3), 199-205.
- Poma, P., 2008. Intoxicación por plomo en humanos. *Anales de la Facultad de Medicina*, 69(2), 120-126.
- Rambaldi, E., G. Bonvicine, A. Albertazzi, G. Timelline, 2014. *Chemical and microstructural ageing of ceramic glazes*. Process Engineering, DKG 91, No. 6-7, 4 pp. Descargado de: https://www.researchgate.net/publication/285441984_Chemical_and_Microstructural_Ageing_of_Ceramic_Glazes en marzo de 2016.
- Schellenberg, K., 1990. Dependence of leachable lead in glazed ceramics on previous treatment: Determination by an improved dithizone extraction method. *Virginia Journal of Science*, 41(1), 28-32.
- Torres; L., L. López, C. Ríos, 1999. Eliminación del plomo por curado casero. *Salud Pública de México*, 41(2), S105-S108.
- Valadez, C., C. Zúñiga, S. Quintanar, J. Morales, E. Madrigal, R. Villagómez, M. Sumaya, J. Garcia, 2011. Lead, cadmium and cobalt (Pb, Cd, and Co) leaching of glass-clay containers by pH effect of food. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(4), 2336-2350.
- Vega, L., G. Alvear, C. Meza, 1994. La cerámica vidriada como factor de riesgo de exposición al plomo. *Salud Pública de México*, 36(2), 148-153.