

Contaminación por plomo y problemática de los esmaltes plumbíferos*

L. LOPEZ MATEO

Dr. en Ciencias Químicas.
Director Técnico de Ferro
Enamel Española, S. A.

A. RAVAGLIOLI

Dr. en Ciencias. Centro di
Ricerche Tecnologiche per la
Ceramica. C.N.R. Faenza. Italia

J. E. ENRIQUE NAVARRO

Dr. en Ciencias Químicas.
Instituto de Química Técnica.
Universidad de Valencia

71/2/0072A

RESUMEN

Se presenta la problemática de los metales pesados (Pb y Cd) desde el punto de vista de su utilización en la industria cerámica, poniendo especial interés en su toxicología, legislación laboral, legislación nacional e internacional sobre contaminación de estos metales nocivos y sobre el uso de sus esmaltes en objetos contenedores de alimentos y posibles soluciones a los problemas actuales y tipos de investigación a seguir.

Asimismo, se dan una serie de recomendaciones a los fabricantes y usuarios de esmaltes y fritas cerámicas sobre la utilización de estos productos.

SUMMARY

The problematic of the heavy metals (Pb and Cd) is presented from the point of view of its usage in the ceramic industry, with special emphasis in its toxicology, labour legislation and legislation both national and international on contamination of these harmful metals and also on the use of their enamels in food containers with possible solutions to present problems and types of investigations to follow.

Also, a series of recommendations is given to the manufacturers and users of enamels and ceramic glazes on the usage of these products.

RÉSUMÉ

On présente la problématique des métaux lourds (Pb et Cd) du point de vue de leur utilisation dans l'industrie céramique, mettant un intérêt spécial sur leur toxicologie, leur législation laborale, leur législation nationale et internationale sur la contamination de ces métaux nocifs et sur l'usage de leurs émaux pour des objets qui auront des aliments à l'intérieur ainsi que sur les possibles solutions aux problèmes actuels et genres d'investigation à suivre.

De même, on donne une série de recommandations aux fabricants et usagers des émaux et frites céramiques sur l'utilisation de ces produits.

ZUSAMMENFASSUNG

Dargestellt wird die Problematik der Schwermetalle (Pb und Cd) im Hinblick auf ihre Verwendung der Keramik-Industrie, insbesondere was deren Giftigkeit betrifft, sodann die entsprechenden Arbeitsgesetze, nationale und internationale Gesetzgebund bezüglich der Umweltverschmutzung dieser schädlichen Metalle, sowie die Anwendung bei Emaille-Beschichtungen für Nahrungsmittel-Behälter; es werden mögliche Lösungen für die aktuellen Probleme vorgeschlagen und Anregungen für weitere Forschungstypen auf diesem Gebiet gegeben.

Den Fabrikanten und Verbrauchern von Emaille-Beschichtungen und keramischen Sinter-Erzeugnissen wird eine Reihe von Ratschlägen gegeben über die Anwendung dieser Produkte.

* Trabajo presentado en la IV Reunión Técnica de la Sección de Cerámica Blanca. "I Jornadas sobre Revestimientos y Pavimentos Cerámicos". Valencia, 31 marzo-1 abril 1977.

1. INTRODUCCION

Desde muy antiguo se han venido utilizando en las diversas actividades industriales metales de alto peso atómico y sus compuestos. Igualmente, puede decirse que los efectos tóxicos que presentan algunos de estos metales sobre el ser humano se conocen de antaño. Sin embargo, el desarrollo industrial acelerado y cada vez más tecnificado de los tiempos actuales, ha traído consigo una variación profunda de la problemática que presenta el uso de dichos metales y sus compuestos por el ser humano.

Así estamos contemplando como, por un lado, a los usos industriales conocidos y ya vigilados de los metales pesados, se han agregado otros muchos inesperados para el ciudadano y por ello descontrolados como nuevas fuentes de intoxicaciones y enfermedades profesionales. Ejemplos los tenemos en el amplísimo uso que se hace hoy en la industria transformadora de plásticos, especialmente del P.V.C., de varias sales de plomo, como son sulfato tribásico, fosfito dibásico o estearato, así como de otras sales de bario, cadmio y cinc, o también en el enorme uso que se hace del tetraetilplomo como aditivo de las gasolinas para mejorar sus características antidetonantes, lo que provoca que el nivel de plomo en las zonas cercanas a las carreteras sea unas 20 veces superior al de zonas aisladas del tráfico rodado del mismo territorio (1).

Por otro lado, el desarrollo económico del mundo actual se ha basado en un espectacular incremento de la producción industrial, lo cual ha tenido como contrapartida el proporcional incremento de los consumos de todas las materias primas, incluidos los metales pesados. Así tenemos que la industria del automóvil, una de las más representativas de nuestro desarrollo, ha provocado el que los mayores consumos de plomo hayan pasado a ser los de la industria productora de acumuladores.

Como consecuencia de todo ello el nivel de plomo que hay en el medio ambiente está creciendo, y puede decirse que en los últimos años lo está haciendo de forma muy acusada. En la tabla I se recogen los datos obtenidos a partir del análisis del contenido en plomo que presentaron diversas muestras de hielo de Groenlandia, correspondiente a distintas fechas de formación (2). Se ha escogido esta zona precisamente por su lejanía de cualquier foco contaminante.

TABLA I

CONTENIDO EN PLOMO EN MUESTRAS DE HIELO DE GROENLANDIA

Año de formación	mg Pb/Tm
1750	20
1850	50
1950	120
1965	210

Un tercer y también importante hecho que está afectando a la actual problemática de los metales pesados, es el de los frecuentes cambios de técnicas

operativas que se realizan en todas las actividades y en los que no siempre son fáciles de prever nuevas fuentes de intoxicación. El pasado año se detectaron una treintena de casos de saturnismo en una industria española de desguace de barcos. La causa no fue otra que la aplicación del corte con soplete a chapas que habían sido repintadas tantas veces, que contenían importantes depósitos de minio. Sus vapores tóxicos, producidos por el efecto del calor del soplete, no habían sido previstos como foco de enfermedad industrial por la empresa en cuestión, aunque esta actividad está reconocida como causante de saturnismo.

2. LA INDUSTRIA CERAMICA

En la industria cerámica la problemática de los metales pesados se centra fundamentalmente en el plomo, cuyos compuestos: galena, cerusita, silicato y óxidos, se han empleado siempre como fundentes imprescindibles para obtener vidriados cerámicos a temperaturas medias y bajas.

El consumo de plomo para vidriados ha presentado desde el final de la segunda guerra mundial una serie de oscilaciones. Su consumo, que iba creciendo proporcionalmente al desarrollo de la industria cerámica, se vio muy sensiblemente reducido cuando fue reemplazado este tipo de esmalte por los esmaltes de zirconio, que unían a su mayor poder opacificante, un color blanco que no amarilleaba y, en general, una mayor homogeneidad en sus propiedades. Por ello, especialmente en los vidriados para azulejos, que eran en su gran mayoría de color blanco, el consumo de plomo se hizo casi insignificante. Sin embargo, actualmente su consumo ha vuelto a aumentar considerablemente por su extraordinaria aplicación como fundente en esmaltes de decoración, que son los que hoy más utiliza la industria azulejera.

Aunque mucho menos transcendente, un segundo metal a controlar en los esmaltes cerámicos para vajillería y cocina es el cadmio. Los sulfuros y sulfoseleniuros de cadmio se usan para obtener colores amarillos y rojos en los esmaltes cerámicos, tanto en vajillería, como en azulejos o en baterías de cocina protegidas con esmaltes vitrificables. Estas sales son prácticamente insolubles, incluso en medio ácido, pero su solubilidad puede aumentar cuando pasan a formar parte del esmalte, por lo que se debe de controlar junto con el plomo, sobre todo en cuanto a liberación del metal a partir de la pieza esmaltada.

En cuanto a los problemas que estos metales presentan, podemos agruparlos en tres clases:

- a) Contaminación del medio ambiente.
- b) Manipulación de sus compuestos en la industria cerámica.
- c) Recipientes contenedores de alimentos esmaltados con silicatos de plomo.

Antes de entrar con detalle en cada uno de estos tres aspectos, consideramos conveniente revisar brevemente la patología toxicológica que presentan los metales pesados, ya que las soluciones que se busquen a su problemática irán siempre encaminadas a evitar cualquier daño posible al ser humano.

3. INTOXICACION POR PLOMO

Las vías de penetración del plomo en el organismo humano son: la respiratoria, la digestiva y la cutánea-mucosa. Esta última es de escasísima importancia, ya que sólo algunos de sus compuestos orgánicos parece que puedan absorberse por esta vía.

Por vía respiratoria son peligrosas las partículas más finas a 1μ de diámetro, las cuales atraviesan los alveolos pulmonares y pasan directamente a torrente sanguíneo. Por vía digestiva se absorbe sólo el plomo que solubilicen los ácidos del estómago y que en forma de cloruros y cloratos pasan a la sangre. Un 80 % del ingerido se calcula que se elimina antes con las heces fecales.

Del plomo que pasó a sangre la mayor parte se elimina por el hígado y por los riñones principalmente en forma de productos atóxicos que arrastra la bilis y la orina. De ahí que las personas enfermas de estos órganos, como los alcohólicos, sean mucho más propensos a enfermar de saturnismo al fallarles este sistema desintoxicante. El plomo no eliminado se almacena, sobre todo, en el tejido óseo en forma de trifosfato. Pero, por otra parte, este plomo almacenado puede volver a torrente sanguíneo cuando el aporte de calcio al organismo es insuficiente, o bien se haga un tratamiento de cortisonas o incluso cuando se produzca una disminución del pH sanguíneo.

La acción tóxica del plomo sobre el cuerpo humano se ejerce fundamentalmente alterando el metabolismo de las porfirinas. En la médula ósea el plomo inhibe a la enzima que cataliza la incorporación del hierro en el anillo porfirínico, perturbando así la síntesis del "heme" de la hemoglobina, lo que repercute en la aparición de anemias. Otra enzima cuya actividad se inhibe en presencia de cantidades anormalmente altas de plomo, es la ALA-deshidrogenasa, motivando la eliminación por orina de ALA (ácido delta-aminolevulínico). Su presencia en orina, así como de la cuproporfirina III, son, como más adelante indicaremos, datos que ayudan a controlar precozmente los casos de principios de intoxicación por plomo (3).

Se considera que para un adulto sano la ingestión máxima por día de plomo, sin que llegue a producirse intoxicación, es de 0,5 mg. Si se consume diariamente 1 mg durante un tiempo prolongado se produce intoxicación crónica, mientras que si en la dieta diaria se llegan a alcanzar los 10 mg de plomo basta con una semana para alcanzar la intoxicación grave. La absorción de 1 g de plomo en dosis única es mortal.

En general puede sospecharse que hay principios de intoxicación cuando el nivel de plomo sea superior a 80 mcg por 100 ml de sangre y aparezca una eliminación elevada en orina de cuproporfirina III y de ácido delta-aminolevulínico, aunque las impregnaciones importantes de plomo aparecen junto a niveles en sangre en 200-300 mcg por 100 ml.

4. INTOXICACION POR CADMIO

Las vías de penetración del cadmio en el organismo son, asimismo, la respiratoria y la digestiva, pues, si bien, en lo que a la industria cerámica se refiere, ya hemos indicado que la mayor problemática del cadmio radica en la posible extracción que de este metal pue-

den hacer los ácidos de bebidas y condimentos sobre las superficies esmaltadas, haciendo que se preste mayor atención a la vía digestiva, no por ello hay que olvidar los peligros del polvo muy fino, ya que una retención pulmonar de 4 mg de este metal se considera letal para el cuerpo humano.

Cuando se ingieren compuestos tóxicos de cadmio se producen inflamaciones de las paredes del estómago, mareos y cefalalgias. Intoxicaciones mayores producen tos, hemoptisis, dolores torácicos, náuseas, diarreas, sequedad de las vías respiratorias, taquicardia, sudores y colapso. Generalmente estos síntomas se presentan inmediatamente después de la ingestión del tóxico, pero también puede ocurrir pasado un período de ocho o diez horas, e incluso más. Recordemos que la misteriosa enfermedad "Itai-Itai" que causó varias muertes en una aldea de pescadores japoneses, parece ser que se debió a que los moluscos y pescados que estas gentes ingerían normalmente como parte principal de su alimento estaban intoxicados por los vertidos industriales de una fábrica cercana que contenían cadmio. Los síntomas de enfermedad empezaron algún tiempo después de que comenzaran estos vertidos.

El diagnóstico precoz de la intoxicación crónica por cadmio no es tan objetivo como en el caso del plomo, basándose principalmente en el examen sobre los cuatro síntomas cardinales en la intoxicación crónica: coriza cádmico, ribete dental amarillo, disminución de la olfacción y albuminuria.

5. LA CONTAMINACION POR METALES PESADOS DE LA INDUSTRIA CERAMICA

La fabricación y el consumo de esmaltes cerámicos que llevan plomo y cadmio lleva consigo la posibilidad de contaminación al ambiente, principalmente por arrastre en chimeneas y extractores de aire de partículas sólidas que contengan estos elementos. Sin embargo, y debido a la elevada densidad de estos polvos, su zona de influencia queda muy circunscrita a los alrededores de la propia industria emisora.

Se han realizado gran cantidad de trabajos sobre la emisión de óxidos de plomo y sus consecuencias (4). Estos trabajos abarcan desde el estudio de los fenómenos de la corrosión provocada por los vapores de PbO (5), incrustaciones en hornos-túnel producidas por volatilización de PbO de los esmaltes (6), purificación del gas de chimeneas (7), estudios de vaporización de PbO en sistemas sílice-óxido de plomo con diversos compuestos, hasta los trabajos sobre normalización y regulación de las emisiones de plomo al ambiente.

La actual legislación española (8) relativa a la protección del medio atmosférico, regula las emisiones atmosféricas de plomo y cadmio por actividades industriales, dando los valores máximos que refleja la tabla II. Puede verse que, respecto a la industria cerámica, la legislación regula únicamente la emisión total de partículas sólidas, lo mismo que ocurre con la industria del vidrio.

En cuanto a la contaminación por vertidos de aguas residuales, la legislación vigente es amplia y dispersa. *Economía Industrial* (9) publicó un resumen legislativo sobre el tema, observándose que desde 1879,

TABLA II

EMISIONES MAXIMAS TOLERADAS AL AIRE DE METALES PESADOS

	Niveles de emisión (mg/Nm ³)		
	Instal. exist.	Instal. nuevas	Previs. 1980
1. PLOMO			
a) <i>Emisión de partículas sólidas</i>			
1. Cualquier proceso excepto hornos-cuba . . .	200	150	50
2. Hornos-cuba (refino)...	300	200	100
b) <i>Emisión de plomo y sales de plomo (en Pb)</i>			
1. Plantas con volumen de emisión menor de 300 m ³ /min.	120	100	80
2. Plantas con volúmenes de emisión mayores . . .	20	15	10
2. CADMIO			
<i>Emisiones cadmio</i>	40	25	17
3. INDUSTRIA CERÁMICA			
<i>Emisión de polvos</i>	500	250	150
4. VIDRIO Y FIBRAS MINERALES			
<i>Emisión de polvos</i>	300	200	150

cuando se publica la Ley de Aguas, hasta la fecha, existen 27 normas legales relacionadas con el tema, y que proceden de cinco departamentos ministeriales diferentes. En la tabla III se citan las regulaciones españolas actuales sobre vertidos de aguas residuales respecto a metales pesados y su comparación con las legislaciones de otros países. Puede observarse que existe una mayor rigidez por parte de nuestra legislación (10).

6. MANIPULACION DE ESMALTES Y COMPUESTOS DE PLOMO Y CADMIO EN LA INDUSTRIA CERAMICA

Tal como hemos visto anteriormente, los riesgos de intoxicación con metales pesados están íntimamente relacionados con aquellos ambientes fabriles en los que se puedan dar humos o polvos que contengan partículas de tamaño inferior a 2 μ (11), las cuales, luego, sean capaces de liberar plomo o cadmio en el interior del organismo humano.

En la industria cerámica el uso del plomo en los esmaltes es práctica común desde muy antiguo, ya que a su inmejorable condición de fundente, une este metal otras propiedades, como son la baja viscosidad que tienen sus esmaltes fundidos y el alto índice de refracción del silicato de plomo, lo que hace que en los

TABLA III

REGULACIONES SOBRE VERTIDOS DE AGUAS RESIDUALES

	Concentraciones máximas permitidas (PPM)			
	España	Polonia	India	Media internacional
Plomo	0,1	1	1	0,5 - 7
Cadmio	No especif.	1	1	0,5 - 7

esmaltes tipo mayólica y loza sea prácticamente insustituible para fabricar piezas decorativas. También el cadmio, aunque usado muchísimo menos, es imprescindible para obtener los hermosos esmaltes de la gama roja, tan populares en los revestimientos cerámicos para la construcción de estos últimos años.

Por tanto, los riesgos de enfermedades profesionales por metales pesados están unidos a las zonas de fábrica y laboratorio que manejan esmaltes cerámicos en cualquiera de sus facetas, pues no se debe de olvidar que el óxido de plomo es el componente de los esmaltes que más fácilmente se escapa a la atmósfera durante el proceso de fusión (12). Las zonas que más se deben de controlar son, pues, además de las bocas de hornos de fritas, todas aquellas secciones de fábrica donde se manipulen los esmaltes molidos y secos, tales como secciones de molienda, carga y descarga, esmaltación, serigrafía, retoque, laboratorio, etc., especialmente por los aerosoles que pueden formarse.

La legislación española (13) permite una concentración máxima de plomo y cadmio en el ambiente interior de explotaciones industriales de 0,15 y 0,10 mg/m³, respectivamente, siendo éstos los mismos valores permitidos por la legislación de Estados Unidos (14), y ambos están por debajo de los TLV (valores umbrales límites para ambientes industriales), que recomiendan no exceder de 0,2 mg/m³ para el plomo y el cadmio y de 0,1 mg/m³ para óxido de cadmio en los ambientes fabriles.

Por otro lado, el Ministerio de Trabajo español promulgó las normas médicas de 12-1-63 y de 15-12-65, que son reglamentarias, y que respecto al plomo pueden agruparse en tres bloques (15):

A) *Reconocimiento médico previo.* Se debe hacer a todo trabajador que vaya a estar expuesto de forma continuada a un ambiente con riesgo de intoxicación por plomo. En función de este examen médico se declarará no apto para este trabajo a las personas con enfermedades crónicas de hígado o riñón, alcoholismo, anemia, afecciones neuropsiquiátricas, respiración nasal defectuosa, hipertensión arterial o cifra de hematíes con granulación basófila superior a 1 ó 2 por campo o más de 500 por millón de hematíes. Se debe repetir el análisis dos meses después.

B) *Reconocimientos médicos periódicos.* Se deben realizar cada seis meses y en ellos se realizará análisis de sangre investigando la tasa de hemoglobina, fórmula leucocitaria, contenido en plomo y la posible presencia de hematíes con punteado gránulo-basófilo. Para el

descubrimiento precoz de la intoxicación por plomo se debe unir a estos análisis otro de orina en el que se investigue el contenido de cuproporfirina III y sobre todo el de delta-ALA, cuya determinación es fácil de realizar en un laboratorio de empresa y es la reacción que da más posibilidades de acertar en el diagnóstico precoz (3).

C) *Higiene individual.* Este punto se ha comprobado que es importantísimo. Se debe prohibir terminantemente comer, beber y fumar tanto en el ambiente de trabajo como fuera si no se lavan manos, boca y nariz previamente. Hay que aconsejar a los trabajadores restringir el uso de tabaco y alcohol al máximo.

Un punto muy importante es el de que sepan que *no es cierto que la leche sea un antídoto* (3) y (15). Lo mejor que se debe de tomar es ácido ascórbico (vitamina C), el cual moviliza al plomo retenido en huesos y forma compuestos atóxicos con él, y periódicamente, tratamientos de citrato sódico y comprimidos del quelante Ca-EDTA, que arrastran fácilmente el plomo por vía urinaria.

Aparte de estas normas preventivas de tipo médico, es muy importante, también, seguir una serie de normas preventivas de tipo técnico con las que conseguir que se mantengan los niveles de plomo ambiental dentro de las normas legisladas y ya mencionadas. Para ello se requiere:

A. Colocar aspiradores de aire sobre las máquinas donde se manipulan esmaltes con plomo, especialmente si en ellas se forman polvos, para eliminar los posibles aerosoles.

B. Métodos húmedos para el manejo de los esmaltes, siempre que sea posible.

C. Uso de ropas protectoras especiales y, sobre todo, de mascarillas con filtro mecánico en las zonas donde se formen polvos finos.

D. Control estricto de la concentración atmosférica en el aire de trabajo.

Otro tipo de medidas preventivas que se deben tomar son las de tipo cerámico. Tengamos en cuenta que la intoxicación se produce cuando el plomo absorbido, al entrar en el organismo, libera metales pesados como consecuencia del ataque ácido que se produce en el estómago, principalmente. Por ello, lo importante no es el contenido en plomo de una frita, sino la cantidad del mismo que se libera al atacarla con ácido clorhídrico al 0,25 % (concentración similar a la de los jugos gástricos). De ahí que lo importante sea utilizar fritas que liberen poco plomo.

El método aprobado en Gran Bretaña para determinar el plomo soluble de fritas y esmaltes es el método Brimsdown (16), que consiste en tratar 0,5 g de frita seca y desmenuzada (no molida) con disolución acuosa de ácido clorhídrico al 0,25 %, agitándose continuamente durante una hora a temperatura de 20°C. A continuación se deja otra hora en reposo y luego se filtra sobre papel whatman núm. 44. Al filtrado se le precipita el plomo con SH₂ en caliente (60°-70°C). Se deja enfriar y reposar el precipitado,

filtrándose luego sobre el mismo tipo de papel. Se disuelve de nuevo el plomo con ácido nítrico diluido caliente con trazas de bromo. Por último, se precipita el plomo como sulfato, determinándose así gravimétricamente.

Se han estudiado multitud de fritas de plomo comprobándose que aunque el incremento del contenido en sílice de las mismas disminuía la solubilidad del plomo en ácido clorhídrico, la presencia de otros óxidos alteraba esta relación. En la tabla IV se citan varios silicatos de plomo, haciéndose referencia a su contenido en plomo y al plomo soluble. Se puede observar que la presencia de óxidos alcalinos tiende a incrementar la solubilidad del plomo comparativamente con otras fritas en las que el contenido en plomo es mayor.

TABLA IV
SOLUBILIDAD EN ACIDO CLORHIDRICO 0,25 %
DE VARIOS SILICATOS DE PLOMO

Fórmula molecular	Porcentaje PbO	
	Contenido	Soluble
PbO - SiO ₂	78,8	3,380
PbO - 2SiO ₂	65,0	0,011
0,5 PbO - 0,5 MgO - SiO ₂	58,2	0,020
0,5 PbO - 0,5 CaO - SiO ₂	55,9	0,700
0,5 PbO - 0,5 Na ₂ O - SiO ₂	55,1	1,530
0,5 PbO - 0,5 MgO - 2SiO ₂	44,3	Nulo
0,5 PbO - 0,5 CaO - 2SiO ₂	42,9	Nulo
0,5 PbO - 0,5 Na ₂ O - 2SiO ₂	42,5	0,005

Se ha comprobado, en otros estudios, que otros óxidos que también disminuyen la solubilidad del plomo son la alúmina, que, equivalente por equivalente, es mucho más efectiva que la sílice y no eleva tanto el punto de fusión, y el óxido de titanio, mientras que aumentan su solubilidad no solamente los óxidos alcalinos, sino también el B₂O₃ (17). Las combinaciones binarias de sílice y óxido de plomo no pueden formar compuestos de uso práctico que sean completamente insolubles (18), ya que la composición que sería más segura, la formada por PbO - 2,5 SiO₂ y las de mayor contenido en sílice, requieren una temperatura de cocción que es demasiado alta incluso para un tipo medio de loza. Por eso, tradicionalmente, el silicato de plomo considerado como menos soluble ha sido el bisilicato.

Otro aspecto que ayuda a aumentar la solubilidad del plomo de las fritas es la excesiva molienda. Está demostrado que cuanto mayor sea el tiempo de molienda más se incrementa la solubilidad. Debe mencionarse que en Gran Bretaña se ha llegado a patentar un procedimiento para reducir la solubilidad de las fritas de plomo por medio de un tratamiento de las fritas molidas y secas con una solución de silicato de etilo en mezcla hidroalcohólica, con lo que se consigue recubrir a las partículas de una delgada capa superficial de sílice (Pat. Brit. núm. 625.474) (17).

TABLA V
METODOS EUROPEOS DE ENSAYO Y TOLERANCIAS

País	Acido	%	Temperatura en °C	Tiempo	LIMITES EN mg					Por	Observaciones	Fecha
					Pb	Cd	Sb	Zn	Ba			
Austria	acético	4	ambiente o	24 h.	2	—	—	0	0	L.	—	15 Nov. (1960)
			ebullición	30 min.	—	—	—	—	—	L.		
	tartárico	4	ebullición	30 min.	—	—	0	—	—	L.		
Checoslovaquia	}	4	ebullición	3 × 30 min.	2	—	—	0	0	L.	—	13 Dic. (1971)
Hungría												
Rumania												
Yugoslavia												
Dinamarca	acético	4	ebullición	3 × 30 min.	3	1	—	—	—	L.	Las tres extracciones se juntan a 2 cm del nivel superior del recipiente.	
	acético	4	ebullición	3 × 30 min.	0,6	0,2	—	—	—	dm ²		
Rep. Dem. Alemana	acético	4	ebullición	30 min.	2	—	—	—	—	L.	o por 5 dm ²	27 Oct. (1950)
	tartárico	3	ebullición	30 min.	—	—	3	—	—	L.	o por 5 dm ²	
Finlandia	acético	4	ambiente	24 h.	0,6	0,6	0,6	0,6	—	dm ²	Juntos la cesión de los metales mencionados no debe exceder de 6 mg.	
Alemania	acético	4	ebullición	30 min.	2	—	—	—	—	Recip.	≥ 0,5 L.	15 May. (1931)
					1	—	—	—	—		< 0,5 L.	
Irlanda	acético	4	19-21° C	24 h.	7	0,5	—	—	—	L.		28 Ene. (1972)

					0,5	—	—	—	—	dm ²	Límite provisional pendiente de regulación europea.	
Holanda	acético	4	ambiente	24 h.	3	—	—	—	—	dm ²	Límite provisional.	11 Jul. (1949)
Portugal	acético	4	60° C	24 h.	7	0,2	—	—	—	L.		
Suecia	acético	4	ebullición	3 × 30 min.	3	—	—	—	—	L.	Las tres extracciones se juntan.	10 Dic. (1972)
	acético	4	ambiente	24 h.	—	0,1	—	—	—	L.		
Suiza	acético	4	ambiente	24 h.	3	—	3	3	—	dm ²	La cesión total de Pb, Sb y Zn no debe exceder de 6 mg.	20 Dic. (1963)
Gran Bretaña	acético	4	19-21° C	24 h.	2	0,2	—	—	—	—	Recipientes cóncavos > 1.100 ml	Octubre (1972)
					7	0,7	—	—	—	L.	Recipientes cóncavos < 1.100 ml	
	—	—	—		20	2,0	—	—	—	—	Recipientes planos.	
	acético	4	120° C	2 h. **	7	0,7	—	—	—	L.	Recipientes para cocinar.	Octubre (1972)
	acético	4	19-21° C	22 h.	7	0,7	—	—	—	L.	Recipientes para cocinar.	Octubre (1972)
G.E.S.C.C.E.G. *	acético	4	22° C ± 2° C	24 h.	6	0,6	—	—	—	Recip.	Recipientes cóncavos ≥ 1 L.	Recomendaciones
	acético	4	22° C ± 2° C	24 h.	6	0,6	—	—	—	L.	Recipientes cóncavos < 1 L.	Julio (1974)
	acético	4	22° C ± 2° C	24 h.	1,2	0,12	—	—	—	dm ²	Recipientes planos altura de llenado < 25 mm	Julio (1974)
C.E.C.	acético	4	22° C ± 2° C	24 h.	5	0,5	—	—	—	Recip.	Recip. de mesa cóncavos > 1 L.	
	acético	4	22° C ± 2° C	24 h.	5	0,5	—	—	—	L.	Recip. de mesa cóncavos < 1 L.	Regulaciones
	acético	4	22° C ± 2° C	24 h.	1	0,1	—	—	—	dm ²	Recip. planos altura de llenado < 15 mm	Julio (1974)
	acético	4	120° C ± 5° C	2 h.	como los recipientes de mesa.						Recipientes de cocina.	
	acético	4	ambiente	24 h.	como los recipientes de mesa.						Recipientes usados para empaquetar alimentos.	
	acético	4	22° C ± 2° C	10 días								

* Grupo europeo de especialistas para colores cerámicos, esmaltes y vidriados.

** En todos los ensayos llevados a cabo sobre vasijas es necesario exponer éstas a una intensidad laminar de 1.000 ± 10 % lux durante diez horas.

Para disminuir la influencia negativa de los álcalis y bórax sobre la insolubilidad de las fritas de plomo, el método más universalmente aceptado es el del uso de esmaltes formados por doble fritada. Una de ellas conteniendo el plomo y una cantidad adecuada de sílice y alúmina y la otra sin plomo, con las otras bases, ácido bórico y el resto de sílice y alúmina. El uso de estos esmaltes parece ser la mejor solución para la protección del ambiente industrial frente al plomo, cuando es imprescindible su utilización.

Por último, creemos que el uso de etiquetas en los envases de fritas y esmaltes de plomo y cadmio, en las que se advierta que es un producto peligroso, ayudará a sensibilizar a los trabajadores sobre las medidas preventivas que más arriba recomendábamos.

7. CONTENEDORES DE ALIMENTOS ÉSMALTADOS CON SILICATOS DE PLOMO

El tercero y más importante problema que presentan los esmaltados cerámicos de plomo y cadmio se refiere al uso de objetos cerámicos, de vidrio o metálicos, que una vez esmaltados para su protección y decoración, con esmaltes que lleven metales pesados, se utilizan para cocinar o manipular alimentos y bebidas. Evidentemente son muchos los elementos que se pueden extraer, pero en la práctica se ha visto que los más importantes son plomo y cadmio.

Recientemente, en Estados Unidos, el National Institute of Health decía que sólo en su país 400.000 niños por año resultaban afectados por intoxicaciones de plomo, que en gran parte de los casos recibían a través de los alimentos. También se han realizado una gran cantidad de pruebas experimentales sobre la cesión de plomo por parte de los esmaltes cerámicos, muchas de las cuales aún no se han publicado, en los laboratorios de Ricerche Tecnologiche per la Ceramica del C.N.R., en Faenza (Italia) (2), (19), (20), (21) y (22). Y en todos los países se ha dado la voz de alarma sobre esta forma de intoxicación tan extendida (23), (24) (25) y (26).

Tan antiguo como el problema ha sido el interés por controlarlo. Ya el 25 de junio de 1887 estipulaba una ley alemana la prohibición de usar esmaltes para contenedores de alimentos que liberaran plomo después de sometidos durante treinta minutos a soportar vinagre del 4 % de ácido acético en ebullición. Sin embargo, hasta la fecha no ha habido acuerdo satisfactorio en cuanto a admitir un método, común a todos los países, que permita el control de emisiones de plomo y cadmio de los utensilios esmaltados; si bien en la mayoría de los países se utiliza el ácido acético al 4 % como disolución extractora de metales pesados, el tiempo, temperatura y formas de realizar los ensayos varían mucho de unos a otros. En la tabla V se resumen los métodos de ensayo y sus tolerancias en los diferentes países europeos.

Con el fin de llegar a un acuerdo, que indudablemente beneficiaría al comercio internacional, en julio de 1972 la Federación Europea de Industrias de Loza, Porcelana y Cerámica (FEPF) salió al paso de esta cuestión y pidió una armonización de todas las regulaciones sobre extracción de plomo y cadmio de objetos esmaltados, solicitando la creación de un Comité de trabajo, el cual se formó en marzo de 1973 para

este fin, fijándose en particular en los siguientes aspectos: método de ensayo, técnicas analíticas, límites de extracción y condiciones que regulan el comercio de estos artículos.

El grupo de especialistas europeos para colores cerámicos, esmaltes y vidrios, después de numerosas discusiones y trabajos experimentales, hizo la siguiente propuesta de norma para recipientes de mesa y de cocina esmaltados y decorados: Se emplea para el ensayo ácido acético al 4 %. Los recipientes a ensayar se llenan hasta el borde con la disolución de ensayo (distancia al borde inferior a 1 mm). La temperatura de ensayo es de $22^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ y dura veinticuatro horas. Los valores límites tolerados son los que se indican en la tabla VI.

TABLA VI

VALORES LÍMITES DE CESIÓN DE ELEMENTOS NOCIVOS

Tipo de recipiente	Valor máximo de cesión de Pb	Valor máximo de cesión de Cd
Recipientes cóncavos, volumen superior a 1 litro ...	6 mg/recipiente	0,6 mg/recip.
Recipientes cóncavos, volumen hasta 1 litro ...	6 mg/l	0,6 mg/l
Recipientes, tales como platos, en los que la altura de llenado sea inferior a 25 mm ...	1,2 mg/dm ²	0,12 mg/dm ²

En cambio, la British Standard (BS 4860 de 1972) consta de dos partes distintas, una que regula los objetos para mantener alimentos (parte I) y otra para cocinar (parte II). En ambas se utiliza ácido acético al 4 %, pero así como en la parte I se llena el objeto hasta el borde y se ensaya la extracción a $20^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ durante veinticuatro horas, en la parte II se llena sólo en 2/3 de su volumen y se ensaya a 120°C durante dos horas. Los límites de tolerancia son los que figuran en la tabla V.

La legislación española en el código alimentario (27) no indica un límite preciso y un método de ensayo determinado para el control de la solubilización de plomo o de cadmio y se limita a indicar que los recipientes en contacto con alimentos y bebidas no pueden transmitir a éstos sustancias tóxicas ni pueden contaminarlos y prohíbe el uso de recipientes de vidrio, productos cerámicos y piedras naturales o artificiales que cedan sílice, plomo o algún otro compuesto al ser atacado por los ácidos orgánicos.

En Estados Unidos el método A.S.T.M. (28) consiste en el tratamiento de tres muestras con ácido acético (1:20) a 60°C , realizándose después el análisis del extracto por colorimetría con ditizona. Sin embargo, actualmente, la F.D.A. (Food and Drugs Adminis-

tration) utiliza el modo de extracción indicado por la norma alemana DIN 51031: ácido acético al 4 % durante veinticuatro horas, a temperatura ambiente, aunque luego el análisis lo efectúa por espectrometría de absorción atómica. Con respecto a las baterías de cocina metálicas esmaltadas interiormente, la FDA ha puesto en marcha un amplio plan de control sobre todas las piezas fabricadas o importadas en Estados Unidos, para determinar la solubilidad de metales pesados, especialmente cadmio, utilizando los mismos métodos y límites máximos utilizados con los objetos cerámicos.

Como resultado de muchos de estos estudios, Yoon, Kreff y McLaren (29) han encontrado que la solubilidad del plomo de los esmaltes cerámicos depende del pH del medio, siendo mayor la extracción cuanto más ácido es el líquido puesto en contacto. Concretamente el ácido cítrico 10 %, ácido acético 5 % y los refrescos de cola fueron las bebidas que solubilizaron plomo. Sus pH oscilan entre 1,75 y 2,70. Otros factores que vieron también que influían directamente en las cantidades de plomo que se extraían de los esmaltes fueron el tiempo de contacto con el líquido y la temperatura del mismo. Con respecto a la temperatura del ensayo hay que destacar que a 10° C la diferencia entre el plomo extraído por un líquido de pH 1,7 u otro de valor 5,0 fue nula, mientras que a partir de los 20° C la diferencia es muy sensible, incrementándose más a medida que aumenta la temperatura.

En cuanto a la composición de los esmaltes y su relación con la solubilidad en ácidos orgánicos se siguen las mismas relaciones que vimos frente al ácido clorhídrico 0,25 %: sílice, alúmina, óxido de titanio y de zirconio disminuyen la solubilidad, mientras que metales alcalinos y B₂O₃ la aumentan. Hay que destacar que el potasio incrementa la solubilidad del plomo más que el sodio. También es interesante observar que algunos metales, como el cobre, aumentan mucho la solubilidad a causa de que su incorporación debilita mucho los enlaces del plomo. Hay que tener cuidado, por tanto, de que los óxidos colorantes añadidos a un esmalte no influyan en aumentar la solubilidad del plomo, para lo cual habrá que hacer ensayos previos cada vez que se incorpore algún nuevo componente a un esmalte determinado.

Las investigaciones que se están haciendo actualmente van encaminadas, por un lado, a conseguir esmaltes similares a los actuales, pero con solubilidades de plomo y cadmio inferiores, y por otro, a la búsqueda de nuevos esmaltes exentos de metales pesados, pero éste es un camino que requerirá muchos desarrollos antes de alcanzar soluciones de verdadero interés práctico.

BIBLIOGRAFIA

1. W. H. SMITH: *Journal of the Air Pollution Control Association*, 26 (1976), 753.
2. A. RAVAGLIOLI y A. MISSIROLI: *La Cerámica*, 5 (1973), 1.
3. J. L. MARTÍN CELIMÉNDIZ: *Salud y Trabajo*, 1 (1976), 20.
4. A. RAVAGLIOLI y J. E. ENRIQUE NAVARRO: *Cerámica Información*, 9 (1976). (En prensa.)
5. J. P. HERSELMAN: Conferencia Aachen, 1972.
6. E. BERDEL: *Ber. Keram. Ges.*, 9 (1928), 19.
7. M. KAISER: *Gastechn. Ber.*, 47 (1974), 136.
8. *Boletín Oficial del Estado*, del 22 de abril de 1975.
9. *Economía Industrial*, 62 (2) (1969), 205.
10. *Threshold Limit Values*, 1969. Publicación núm. 21 (serie b: 9/70) de la Sociedad Española de Medicina y Seguridad del Trabajo.
11. KIRK-OTHMER: *Encycl. of Chem. Technology*, 3 (1964), pág. 900.
12. E. PRESTON y W. E. S. TURNER: *Journal Soc. Glass Technol.*, 16 (1932), 219.
13. *Boletín Oficial del Estado*. Actividades molestas insalubres, nocivas y peligrosas. Madrid (1974), pág. 101.
14. F. D. SNELL y L. S. ETRÉ: *Encycl. of Industrial Chemical Analysis*, 15 (1972), 165-166.
15. *Hoja Informativa de Higiene y Seguridad en el Trabajo* núm. 23, octubre de 1972.
16. F. SINGER y S. SINGER: *Cerámica Industrial*, vol. 1. Enciclopedia de la Química Industrial, Ed. Urmo, Bilbao (1971), tomo 9, págs. 436-37.
17. F. SINGER y W. L. GERMAN: *Vidriados Cerámicos*, versión castellana revisada por A. ESTRADA. La Productora del Bórax y A.Q.S.A., 1960.
18. R. W. FRANK: *Ferro Corporation 7-MW-68F*, pág. 24, Rotterdam (Holanda).
19. A. RAVAGLIOLI y T. MAEDA: *Ceramica Informazione*, 1 (1974), 5.
20. A. MISSIROLI: *Ceramica Informazione*, 9 (1968), 3 (1969).
21. T. EMILLIANI, A. RAVAGLIOLI y A. MISSIROLI: *Ceramurgia*, 9 (1971), 107.
22. A. RAVAGLIOLI: *Cerámica Información*, 2 (1975), 101-104.
23. J. DEBRAS-GUEDAN, M. DRAIGNAND y A. BLOX: *Bull. Soc. Fr. Ceram.* (1972), 53-60.
24. N. C. WILDBLOOD: *L'Industrie Céramique*, 647 (1) (1972), 22-23.
25. J. P. RAFFRAY y N. GROSJEAN: *L'Industrie Céramique*, 647 (1) (1972), 24-25.
26. C. REYNOLDS y F. ALEMANY: Desprendimiento de metales tóxicos en la loza y porcelana decoradas. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 13 (3) (1974), 209.
27. *Boletín Oficial del Estado*. Código Alimentario Español. Madrid, 1975, 29-32.
28. ASTM, C-555-64T.
29. S. Ch. YOON, G. B. KREFFT y M. G. MCLAREN: *Ceramic Bulletin*, 55 (5) (1976), 508.

Servicio Bibliográfico: S.E.C.V.

**GALAN HUERTOS, E.
ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.**

“EL CAOLIN EN ESPAÑA”

Ed. Madrid 1974. xix+230 págs

**una ficha...
para empezar**



**pedidos: SECV
ctra. Valencia km.24,3
tf.8711800
Arganda del Rey (Madrid)**



800 ptas