



## **DEPARTAMENTO DE POSGRADOS**

### **MAESTRÍA EN GESTIÓN DE LA CALIDAD Y SEGURIDAD ALIMENTARIA**

**“DIAGNÓSTICO DE METALES PESADOS DETECTADOS EN LA  
FABRICACIÓN DE TIESTOS DE BARRO VIDRIADO UTILIZADOS  
PARA ELABORAR TORTILLAS EN EL AUSTRO  
ECUATORIANO”**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
“MAGÍSTER EN GESTIÓN DE LA CALIDAD Y SEGURIDAD ALIMENTARIA”**

**Autora: María Verónica Herrera Calvo**

**Director: Dr. Cristian Rojas Villa**

**Cuenca, Ecuador 2019**

## **DEDICATORIA**

A mi esposo Manolo y mi hija Isabella, por ser los motores de mi vida.

A mi madre por haberme inculcado todo lo bueno que hay en mí y motivarme todos los días a seguir adelante.

A mis suegros por su ayuda constante para permitirme alcanzar mis anhelos.

**AGREDECIMIENTOS**

A Dios por permitirme todos los logros y orgullos.

A mis compañeros de trabajo en especial a Elena y Gabriel por el apoyo incondicional.

A mi director el Dr. Cristian Rojas Villa por la paciencia y guía.

## RESUMEN

El presente trabajo tiene por objeto analizar los metales pesados plomo (Pb) y cadmio (Cd) en tiestos de barro vidriado utilizados en la elaboración de tortillas en el Austro Ecuatoriano. Se tomaron 60 muestras de tiestos, 30 nuevos y 30 usados de 5 zonas, las cuales fueron tratadas posteriormente por lixiviación con ácido acético al 4 % y cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica, mediante patrones que definen la curva de calibración. Los resultados muestran que las concentraciones de cadmio se encuentran por debajo del límite de detección de 12 µg/L; sin embargo, las concentraciones de plomo presentadas por los tiestos ensayados son superiores a los límites permitidos por la norma ecuatoriana de 2.74 mg/L. Por lo que se determina que en la actualidad no existe control en la producción artesanal de cerámica vidriada en el Austro Ecuatoriano. Finalmente se recomienda utilizar la cerámica negra o terracota, ya que las mismas no se someten a un proceso de vitrificación y sus costos son similares a los vitrificados.

**Palabras clave:** tiestos vidriados, tortillas, espectrofotometría, plomo, cadmio.

#### ABSTRACT

This work aimed to analyze the heavy metals lead (Pb) and cadmium (Cd) in glazed clay plates used in the preparation of tortillas in the Ecuadorian Austro. 60 samples of plates were taken, 30 new and 30 used from 5 zones, which were subsequently treated by leaching with 4% acetic acid and quantification by atomic absorption spectrophotometry using the standards that define the calibration curve. The results show that cadmium concentrations are below the detection limit of 12 µg/L. However, lead concentrations in the analyzed plates are higher than the limits allowed by the Ecuadorian standard of 2.74 mg/L. Therefore, it is determined that there is currently no control in the artisan production of glazed ceramics in the Ecuadorian Austro. Finally, it is recommended to use black or terracotta ceramics, since they do not undergo a vitrification process and their costs are similar to vitrified.

**Keywords:** glazed pots, tortillas, spectrophotometry, lead, cadmium.



  
Translated by  
Ing. Paúl Arpi

## INDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	ii
AGREDECIMIENTOS .....	iii
RESUMEN Y PALABRAS CLAVE .....	iv
ABSTRACT .....	iv
INDICE DE CONTENIDOS .....	vi
INDICE DE FIGURAS Y TABLAS .....	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL .....	9
OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	9
CAPÍTULO I.....	10
MATERIALES Y MÉTODOS .....	10
CAPÍTULO II.....	11
RESULTADOS .....	12
CAPITULO III.....	17
DISCUSIÓN.....	17
CONCLUSIONES.....	18
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
ANEXOS.....	20
Anexo 1. Resultados de laboratorio sobre niveles de cadmio y plomo en tiestos de barro vidriado .....	20
Anexo 2. Fotografías de tiestos analizados .....	24

**INDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Mapa geográfico de la provincia del Cañar ..... 5

Figura 2. Tiestos de la localidad Jatumpamba: a) nuevo y b) usado ..... 5

Figura 3. Mapa geográfico de la provincia del Azuay ..... 6

Figura 4. Tiestos de la localidad La Paz: a) nuevo y b) usado ..... 7

Figura 5. Tiestos de la localidad Chordeleg: a) nuevo y b) usado ..... 7

Figura 6. Tiestos de la localidad de Guachapala: a) nuevo y b) usado ..... 8

Figura 7. Tiestos de la localidad Convención del 45: a) nuevo y b) usado ..... 8

Figura 8. Comportamiento de variabilidad de las muestras por sector ..... 14

Figura 9. Comportamiento de variabilidad de las muestras por estado ..... 15

**INDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> Resultados obtenidos con análisis de espectrofotometría por absorción atómica en las 60 muestras de tiestos según sector y estado.....	13
<b>Tabla 2.</b> Análisis descriptivo de la medición de plomo según sector.....	14
<b>Tabla 3.</b> Análisis descriptivo de la medición de plomo según estado.....	15
<b>Tabla 4.</b> ANOVA de 2-vías de la medición de plomo (mg/L) respecto a sector y estado .....	16
<b>Tabla 5.</b> Comparaciones de a pares del test Tukey para sector .....	16

**Herrera Calvo María Verónica**

**Trabajo de Graduación**

**Dr. Cristian Rojas Villa**

**Noviembre, 2019.**

## **DIAGNÓSTICO DE METALES PESADOS DETECTADOS EN LA FABRICACIÓN DE TIESTOS DE BARRO VIDRIADO UTILIZADOS PARA ELABORAR TORTILLAS EN EL AUSTRO ECUATORIANO**

### **INTRODUCCIÓN**

La cerámica popular y su producción en el Austro Ecuatoriano son una muestra invaluable de cultura y tradición del país. Este material ha sido utilizado desde años atrás por nuestros antepasados indígenas para conservar, cocer y trasportar los alimentos. Son las características organolépticas que adquiere el alimento al estar en contacto con este material las que han permitido que el uso de estas piezas de cerámica se mantenga con el paso del tiempo.

Con la invasión española se produjo un cambio brusco y una desarticulación total del mundo andino, sus tradiciones, su cultura y tecnologías. La cerámica, su función y diseño, cambiaron abismalmente. La producción, antes tan importante, de cerámica ceremonial, con una iconografía y un significado de mitos fue prohibida por los españoles y la Iglesia. Se introdujo en varios lugares, como Chordeleg y Cuenca, técnicas mediterráneas del torno y el vidriado con barniz de plomo para la producción de cerámica de acuerdo con los gustos y necesidades de la colonia española. Estas técnicas y nuevas formas fueron enseñadas por maestros españoles, aunque la mayor parte de los alfareros debieron haber sido indígenas, sin ningún prestigio social, ni siquiera han sido mencionados en los documentos conservados de esta época. (Sjoman, 1991, p. 10).

La norma NTE INEN 1802:2006 (INEN 1802, 2006) menciona que las piezas de cerámica que se estudiarán, son piezas que sirven para preparar alimentos y/o bebidas calentadas por métodos térmicos convencionales y por microondas. Es así que, para el presente estudio se realizará un diagnóstico de los tiestos de barro vidriado para la elaboración de las tortillas de maíz, ya que la mayoría de proveedores de dichas tortillas eligen el tiesto vidriado por su decoración y costo.

No obstante, de acuerdo con el método de cocción, el plomo puede desprenderse y disolverse, sobre todo en presencia de bebidas y alimentos ácidos. Para disminuir el porcentaje

de plomo que se desprende de estos utensilios se recomienda calentar las piezas a temperaturas superiores a los 700° C durante la fabricación (Norma Oficial Mexicana, 2007, p. 3).

Según la Fundación Salud Ambiente y Desarrollo (FUNSAD, 2001, p. 2) menciona que, en el Ecuador, las fuentes de emisión de plomo son la fundición de metales (placas de baterías y residuos de plomo) y la cerámica vidriada, mientras que para cadmio las baterías y pilas.

En el Azuay los alfareros que todavía fabrican estas piezas de manera artesanal, utilizan justamente los residuos de plomo y cadmio de baterías usadas como materias primas para la fabricación de engobes o fritas (*suspensión de materiales plásticos y no plásticos más agua*). Es decir, la pasta cerámica que se obtiene mezclando distintos tipos de arcilla y otros materiales con agua y, generalmente, un defloculante (por ejemplo, silicato sódico) (Norma Oficial Mexicana, 2007, p. 3).

Esta tierra negra de las baterías se llena en un molino de piedra y se lo muele con un poco de agua y arena blanca. La moledora es una piedra dos veces más grande que un motor común. La mezcla que se forma se pone en una batea, donde se sumerge la vajilla, tiestos, bandejas o cualquier otro objeto decorativo o de uso. Los productos bañados de este líquido negro y espeso se meten en hornos rudimentarios que se encienden con madera, aserrín, ramas de eucalipto e incluso llantas de caucho. Con este proceso se logra un acabado más atractivo y económico. Los artesanos aseguran que esta mezcla soporta mayor temperatura y permite que las piezas no se rompan en los hornos de secado y además porque disminuye la desvitrificación de las piezas con el paso del tiempo.

Los metales pesados constituyen un riesgo considerable para la salud por el contacto frecuente laboral y ambiental. Un indicador de su importancia en relación con otros peligros potenciales es el rango que les adjudica la Agencia Estadounidense para el registro de sustancias tóxicas y enfermedades, que cataloga los riesgos de los desechos tóxicos de acuerdo con su prevalencia y la gravedad de la intoxicación que originan. Entre los más peligrosos se encuentran el plomo, el mercurio, el arsénico y el cadmio; de hecho, este último ocupa el lugar número 6 de la lista presentada por esa agencia, razón por la cual es de gran interés toxicológico (García, et.al, 2012, p. 200).

En el Ecuador, según el Reglamento para Prevención y Control de la Contaminación de los Desechos Peligrosos del Ministerio de Ambiente, el plomo y cadmio se encuentran dentro de la lista de desechos peligrosos para la salud. Según la FDA la cantidad de cadmio permisible es de 0.05 mg/L y para el plomo 0.5 mg/L.

**Plomo.** - es un sólido metálico de color gris, blando, pesado y dúctil. La absorción de plomo en el organismo se da a nivel respiratorio y gastrointestinal, invadiendo luego órganos blandos como el hígado y el bazo y depositándose finalmente en huesos, cabello o dientes. El plomo tiene efectos tóxicos en diferentes órganos, sistemas y procesos fisiológicos de cuerpo humano, incluyendo el desarrollo de la línea roja hemática, los riñones, el sistema cardiovascular, el aparato reproductor y, probablemente el aspecto de mayor gravedad, el desarrollo del sistema

nervioso central. La naturaleza de las manifestaciones de toxicidad depende no solo de la magnitud de la exposición sino también de las características de la persona expuesta, por ejemplo, la neurotoxicidad del plomo es más crítica para el feto en desarrollo y el niño en crecimiento que para los adultos (Sanín, et.al, 1998, p. 10).

La toxicidad por exposición crónica, conocida como saturnismo, implica seis niveles de daño: 1) gastrointestinal; 2) Neuromuscular; 3) Sistema nervioso Central; 4) Hematológico; 5) Renal; 6) Cardiovascular. Entre los síntomas que puede ocasionar el saturnismo se encuentra fatiga, dificultad de concentración, trastornos de sueño, dolores de cabeza, pérdida de peso, náusea y mialgia, calambres abdominales, hepatotoxicidad, encefalopatía, convulsiones y neuropatías periférica y motora. (Calvo, 2012, p. 196).

Solamente una proporción del plomo circulante puede ser excretado por la vía urinaria, mientras que una proporción más pequeña puede desecharse por los fluidos de secreción gastrointestinal, de manera que la mayor parte del plomo que se encuentra en las heces es aquel que no fue absorbido por la vía digestiva. También es posible eliminar una pequeña cantidad de plomo por las células que se descaman en la piel, en el pelo y las uñas, y existen algunas condiciones fisiológicas que permiten su excreción mediante otros fluidos, como por ejemplo la leche materna. Aún cuando existen diferentes vías de excreción, la cantidad que se absorbe de plomo siempre es mayor que la que se excreta; esto se traduce en acumulación de plomo en el organismo. Se estima que el tiempo necesario para que una persona expuesta a bajas dosis de plomo elimine completamente ese metal de sus tejidos es de 20 años a partir de que cesa la exposición (Guerrero, et. al, 2008, p. 31).

**Cadmio.** - El cadmio se encuentra principalmente como un subproducto de la minería, fundición y refinación del zinc, y en menor grado de la del plomo y cobre. El cadmio puede ingresar al organismo humano mediante la ingestión e inhalación y sus efectos pueden ser divididos en dos categorías:

Agudos: fiebre de vapores de metal (*metal fume fever*) causada por una exposición severa. Los síntomas son equivalentes a los de la gripe, en 24 horas se desarrolla generalmente un edema pulmonar agudo, el que alcanza su máximo en 3 días. Si no sobreviene la muerte por asfixia se puede solucionar en una semana.

Crónicos: la consecuencia más seria del envenenamiento por cadmio es el cáncer. Los efectos crónicos que primero se observan son daño en los riñones. Se cree que el cadmio es también el causante de enfisemas pulmonares y enfermedades de los huesos.

La inhalación de altas cantidades de cadmio puede inducir la aparición de un cuadro sintomático no muy bien definido al principio, pero que luego se distingue por fiebre, alteraciones digestivas, dolor torácico, disnea y edema agudo de pulmón, el cual puede ocasionar la muerte por insuficiencia respiratoria. Los efectos agudos por la exposición, en alto grado o accidental, en humos de cadmio se deben a que funciona como irritante de las mucosas y produce un síndrome de dificultad respiratoria aguda. La inhalación también puede provocar anemia,

albuminuria, hepatitis y anuria, que provocan la muerte por hepatonecrosis. Otro efecto que suele ocurrir inmediatamente o poco después de la exposición al cadmio es la irritación de la piel y los ojos; además, puede causar fiebre por humos metálicos. Esta enfermedad es similar a la influenza con síntomas de sabor metálico, dolor de cabeza, fiebre, escalofríos, dolores, opresión en el pecho y tos. Los síntomas tardan varias horas en aparecer después de la exposición y normalmente duran uno o dos días (García, et.al, 2012, p. 201).

Para lograr que los tiestos de barro vidriado estén libres de engobes o barnices sin plomo y cadmio es necesario que los alfareros cumplan las disposiciones de la NTE INEN 1804:2006 (INEN 1804, 2006) sobre los requisitos de Productos cerámicos vitrificados. Lamentablemente, la producción artesanal por desconocimiento de las leyes utiliza o compra todavía dichas mezclas atentando así contra la salud de la población; es más, no se analizan ni tampoco se conocen los proveedores ya que la venta no se controla.

Se podría proponer el método de lixiviación o curado como método empírico para “curar” el barro antes de su uso, inicialmente este tratamiento no se realizaba para evitar la contaminación por plomo en los alimentos que se cocinaban en los recipientes, sino para que duraran más. Existen varios métodos tradicionales para “curar” el barro, como el uso de las cascaras de plátano, el ajo, la manteca, o solamente hervir en las ollas agua jabonosa, para eliminar la exposición a plomo.

Con estos antecedentes, en este trabajo se ha cuantificado la cantidad de plomo y cadmio en piezas de barro vidriado comercializadas en el Austro Ecuatoriano para la elaboración de las tortillas, de acuerdo a la NTE INEN 1802:2006 (INEN 1802, 2006), se ha empleado el método de lixiviación con ácido acético al 4% y cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica. La lixiviación es el fenómeno de desplazamiento de las sustancias solubles o dispersables causado por el movimiento de agua en el suelo o en una superficie porosa, como es el caso de los tiestos de barro vidriado, la porosidad permite que el líquido penetre a través de los canales formados por los poros dentro del sólido, aumentando así el área activa para la extracción. Seguidamente, se procede a la cuantificación de estos metales mediante espectrofotometría de absorción atómica.

La zona del Austro comprende las provincias de Azuay, Cañar y Morona Santiago, cubriendo una superficie de 35.400 km<sup>2</sup> del territorio nacional. La geografía de la región destaca por su carácter montañoso debido a que es atravesada por la Cordillera de los Andes, además se aprecia la existencia de varios ríos de montaña que permite la presencia de diferentes pisos climáticos que varían desde el cálido trópico hasta el frío de páramo. La zona del Austro cuenta con la tradición artesanal propia de la región unida al gran desarrollo industrial. Dentro de los principales productos podemos mencionar la cerámica y es por eso que Cuenca y su área de influencia es reconocida como la capital de la cerámica en el Ecuador.

En los puntos que fueron seleccionados se distinguen mayor comercio de recipientes de barro y producción de las tortillas. Se tomaron 12 muestras de cada uno de los tiestos, seis

nuevos y seis usados para realizar comparaciones del efecto uso. Con este antecedente, las zonas identificadas fueron: Jatumpamba en la parroquia de San Miguel de Porotos de la provincia del Cañar.



Leyenda:

- Capital de la Provincia
- Cabecera cantonal
- Zona de Estudio

**Figura 1.** Mapa geográfico de la provincia del Cañar

**Fuente:** Cantón Biblián, (EcuRed, s.f)

Las muestras de tiestos nuevos tomados en esta zona presentan características de decoración como flores pintadas con matices verdes solo en el contorno del tiesto, (Figura 2 a) en el caso de los tiestos viejos ya no es visible el decorado (Figura 2 b) sin embargo, el peso de estos tiestos es mayor que de las zonas restantes.



A



b

**Figura 2.** Tiestos de la localidad Jatumpamba: a) nuevo y b) usado

**Fuente:** Autora, 2019

La selección de tiestos en el Azuay fue en los cantones La Paz, Chordeleg, y Guachapala; mientras que en el cantón Cuenca se tomaron muestras del barrio Convención del 45.



**Figura 3.** Mapa geográfico de la provincia del Azuay

**Fuente:** Cantón Cuenca, (EcuRed, s.f)

La Paz, correspondiente a la parroquia de Las Nieves del cantón Nabón, la característica de estos tiestos nuevos presenta colores amarillos potentes, así como detalles en verde con baja tonalidad, (Figura 4 a) así mismo es difícil apreciar detalles de decoración en los tiestos viejos, (Figura 4 b), el peso general es liviano.



A



b

**Figura 4.** Tiestos de la localidad La Paz: a) nuevo y b) usado

**Fuente:** La autora, 2019

La zona de Chordeleg presenta muestras de tiestos nuevos con mayor decoración y tonalidades verdes (Figura 5 a). En el caso de los tiestos viejos no es posible revelar elementos de decoración por el uso, (Figura 5 b) con referencia al peso en los dos casos son livianos.



A



b

**Figura 5.** Tiestos de la localidad Chordeleg: a) nuevo y b) usado

**Fuente:** La autora, 2019

La zona de Guachapala presenta muestras de tiestos nuevos con decoración de líneas con tonalidades verdes, (Figura 6 a) en el caso de los tiestos viejos no es posible revelar elementos de decoración por el uso, (Figura 6 b) con referencia al peso también son livianos.



A



b

**Figura 6.** Tiestos de la localidad de Guachapala: a) nuevo y b) usado

**Fuente:** La autora, 2019

Finalmente, la zona de la Convención del 45 en el Cantón Cuenca presenta tuestos nuevos sin mayor decoración, (Figura 7 a), así mismo en los tuestos viejos no se puede evidenciar decoración por el uso, (Figura 7 b) el peso en todas las muestras es liviano.



A



b

**Figura 7.** Tiestos de la localidad Convención del 45: a) nuevo y b) usado

**Fuente:** La autora, 2019

### **OBJETIVO GENERAL**

Analizar los metales pesados Pb y Cd en tiestos de barro vidriado utilizados en la elaboración de tortillas en el Austro Ecuatoriano

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Seleccionar tiestos de varias zonas específicas de producción del Austro Ecuatoriano para ser empleados en los estudios de lixiviación.
- Determinar las características físicas y de decoración del vidriado de diferentes tiestos de empleo.
- Definir posibles alternativas para el tratamiento de los tiestos de barro vidriado.

## CAPÍTULO I

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### **Muestras de Tiestos:**

Previo a la toma de las muestras se identificaron las zonas en el austro del país con mayor producción de tiestos para la elaboración de tortillas de maíz. Así, durante el año 2017 y 2018 se seleccionaron las muestras de tiestos en estado nuevo y usado de cinco localidades divididas de la siguiente forma: 1) Jatumpamba en la parroquia de San Miguel de Porotos de la provincia del Cañar, 2) La Paz perteneciente a la parroquia de Las Nieves del cantón Nabón, 3) Chordeleg, 4) Guachapala y 5) Barrio Convención del 45 del cantón Cuenca. Se recolectaron 60 muestras decoradas (30 nuevas y 30 usadas), 12 de cada sector. Las muestras nuevas fueron adquiridas sin ningún curado previo, mientras que en el caso de las muestras viejas algunas presentaban hasta 20 años de antigüedad. La toma de muestras de tiestos se realizó siguiendo las recomendaciones de la normal INEN 1797:2006 (INEN 1797, 2006).

#### **Equipos y materiales:**

Las muestras, indistintamente nuevas o viejas, fueron lavadas con jabón de cocina y enjuagadas con agua potable para evitar cualquier residuo de grasa, cenizas o materiales que puedan alterar la muestra final. Seguidamente fueron lavadas con agua destilada y se secaron con papel de cocina. Posteriormente, se realizó la extracción a través del proceso de lixiviación con ácido acético al 4% (V/V), llenando las  $\frac{3}{4}$  partes de cada tiesto y se procedió a tapar con papel film para evitar evaporación del ácido. Transcurridas 24 horas de reposo se tomó 100 mL de muestra para ser analizada a través de espectrofotometría por absorción atómica para cuantificar el plomo y cadmio mediante la preparación de patrones que definen la curva de calibración. El análisis realizado para determinar la presencia de plomo y cadmio en las muestras de tiestos de barro vidriado de las zonas del Austro se llevó a cabo en los Laboratorios de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del Azuay en la ciudad de Cuenca. El ensayo se llevó a cabo a través del método Oficial AOAC 973.32 (Latimer, 2012) para extracción de Pb y Cd en piezas de cerámica, el mismo que requiere una cabina climatizada con control automático de compensación de temperatura 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 Thermo Scientific iCe 3000 Series. La cuantificación se efectuó considerando la NTE INEN 1802: 2006 (INEN 1802, 2006).

#### **Análisis de datos:**

Posteriormente, se realizó el análisis descriptivo de los resultados, para lo cual se calcularon medidas de tendencia central (media y mediana) y la desviación estándar como medida de dispersión. Adicionalmente, se elaboraron diagramas de caja y brazo para observar el comportamiento de la distribución de datos. Un diagrama de caja y brazo es una representación gráfica que toma en consideración los cuartiles de una distribución de datos. Este es un método gráfico muy útil para presentar un conjunto de datos. Para su elaboración es

necesario considerar cinco estadísticos: el valor mínimo, el primer cuartil  $Q_1$ , la mediana, el tercer cuartil  $Q_3$  y el valor máximo (Kuehl, 2001).

Adicionalmente, para determinar si existen diferencias significativas entre las variables 'sector' y 'estado', se realizó un análisis de la varianza (ANOVA). Esta prueba busca contrastar la hipótesis nula ( $H_0$ ) de igual de medias de diversos tratamientos, en favor de la alternativa  $H_a$  (al menos una de ellas es distinta), es decir, se busca determinar si varias medias muestrales provienen de una sola población o de poblaciones con medias distintas (Anderson, Sweeney, & Williams, 2008). Cuando se rechaza la hipótesis nula es importante poder determinar qué muestra o tratamiento es distinto a los demás, para tal efecto se ha realizado un análisis post hoc mediante la aplicación del test de Tukey, el cual busca establecer intervalos de confianza de  $100(1 - \alpha)\%$  para todas las diferencias de pares entre medias de los niveles de los factores, al mismo tiempo que controla la tasa de error por familia en un nivel especificado (Kuehl, 2001). Se usó un nivel de significancia del 5%. En este estudio, se aplicó un ANOVA de dos vías para evaluar la significancia de los factores sector y estado (Anderson, et.al, 2008).

## CAPÍTULO II

### RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los ensayos para la determinación de plomo y cadmio en tiestos de cerámica vidriada brindados por el laboratorio de análisis de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del Azuay. La prueba de espectrofotometría por absorción atómica realizada en las 60 muestras, 12 tiestos nuevos y 12 tiestos viejos de los 5 sectores analizados dio positivo para plomo y negativo para cadmio (Anexo 1).

MUESTRA	SECTOR	ESTADO	PLOMO LD: 2.74 mg/L	CADMIO LD: 12 µg/L
1	Jatumpamba	NUEVA	5290	<LD
2	Jatumpamba	NUEVA	2180	<LD
3	Jatumpamba	NUEVA	7000	<LD
4	Jatumpamba	NUEVA	4570	<LD
5	Jatumpamba	NUEVA	1500	<LD
6	Jatumpamba	NUEVA	9220	<LD
7	Jatumpamba	VIEJA	7140	<LD
8	Jatumpamba	VIEJA	3900	<LD
9	Jatumpamba	VIEJA	7380	<LD
10	Jatumpamba	VIEJA	1800	<LD
11	Jatumpamba	VIEJA	5520	<LD
12	Jatumpamba	VIEJA	6440	<LD
13	Chordeleg	NUEVA	6720	<LD
14	Chordeleg	NUEVA	8870	<LD
15	Chordeleg	NUEVA	9220	<LD
16	Chordeleg	NUEVA	1590	<LD
17	Chordeleg	NUEVA	6500	<LD
18	Chordeleg	NUEVA	4420	<LD
19	Chordeleg	VIEJA	7260	<LD
20	Chordeleg	VIEJA	8720	<LD
21	Chordeleg	VIEJA	220	<LD
22	Chordeleg	VIEJA	3960	<LD
23	Chordeleg	VIEJA	2490	<LD
24	Chordeleg	VIEJA	3280	<LD
25	Convención del 45	NUEVA	5840	<LD
26	Convención del 45	NUEVA	3400	<LD
27	Convención del 45	NUEVA	3400	<LD
28	Convención del 45	NUEVA	7000	<LD
29	Convención del 45	NUEVA	4060	<LD
30	Convención del 45	NUEVA	3100	<LD
31	Convención del 45	VIEJA	2580	<LD
32	Convención del 45	VIEJA	921.2	<LD

MUESTRA	SECTOR	ESTADO	PLOMO LD: 2.74 mg/L	CADMIO LD: 12 µg/L
33	Convención del 45	VIEJA	7200	<LD
34	Convención del 45	VIEJA	1869.8	<LD
35	Convención del 45	VIEJA	5000	<LD
36	Convención del 45	VIEJA	2930.5	<LD
37	Andacochoa/Guachapala	NUEVA	6680	<LD
38	Andacochoa/Guachapala	NUEVA	6125.8	<LD
39	Andacochoa/Guachapala	NUEVA	6360	<LD
40	Andacochoa/Guachapala	NUEVA	6240	<LD
41	Andacochoa/Guachapala	NUEVA	6050.4	<LD
42	Andacochoa/Guachapala	NUEVA	6160	<LD
43	Andacochoa/Guachapala	VIEJA	7220	<LD
44	Andacochoa/Guachapala	VIEJA	3378.6	<LD
45	Andacochoa/Guachapala	VIEJA	7000	<LD
46	Andacochoa/Guachapala	VIEJA	398.3	<LD
47	Andacochoa/Guachapala	VIEJA	6340	<LD
48	Andacochoa/Guachapala	VIEJA	7420	<LD
49	La Paz	NUEVA	1718	<LD
50	La Paz	NUEVA	4641	<LD
51	La Paz	NUEVA	6043	<LD
52	La Paz	NUEVA	951	<LD
53	La Paz	NUEVA	5519	<LD
54	La Paz	NUEVA	3201	<LD
55	La Paz	VIEJA	559	<LD
56	La Paz	VIEJA	1057	<LD
57	La Paz	VIEJA	2.98	<LD
58	La Paz	VIEJA	2352	<LD
59	La Paz	VIEJA	8.08	<LD
60	La Paz	VIEJA	824	<LD

**Tabla 1.** Resultados obtenidos con análisis de espectrofotometría por absorción atómica en las 60 muestras de tiestos según sector y estado

**Fuente:** La Autora, 2019

Los resultados de cadmio indican que todas las muestras están por debajo del límite de detección (12µg/L) establecido en la norma NTE INEN 1804:2006 (INEN 1804, 2006). Por consiguiente, el análisis estadístico se centró en los resultados de plomo según el sector y el estado. La Tabla 2 muestra la media, desviación estándar y mediana de las muestras para cada sector.

---

 Estadísticos descriptivos: PLOMO LD: 2.74 MG/LT
 

---

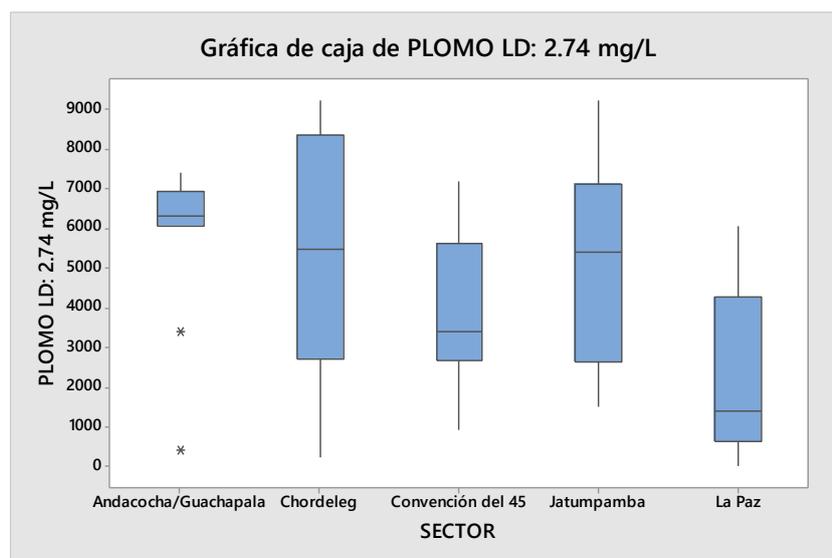
Variable	SECTOR	Media	Desv.Est.	Mediana
PLOMO LD: 2.74 MG/LT	Andacocha/Guachapala	5781	1977	6290
	Chordeleg	5271	3033	5460
	Convención del 45	3942	1961	3400
	Jatumpamba	5162	2450	5405
	La Paz	2240	2133	1388

---

**Tabla 2.** Análisis descriptivo de la medición de plomo según sector

**Fuente:** La autora, 2019

La totalidad de los resultados de la medición de plomo fueron superiores a de 2.74 g/L, es decir, que sobrepasan el límite máximo permitido por la norma NTE INEN 1804:2006. El menor promedio de la medición de plomo se observa para el sector La Paz con 2240 mg/L, mientras que el mayor promedio se observó en el sector Andacocha/Guachapala con 5781 mg/L. Por otra parte, la menor variabilidad se registró en el sector Convención del 45 con una desviación estándar de 1961 mg/L y la máxima en Chordeleg con 3033 mg/L.



**Figura 8.** Comportamiento de variabilidad de las muestras por sector

**Fuente:** La autora, 2019

El gráfico de caja y brazo (Figura 8) permite confirmar el comportamiento de la variabilidad en Chordeleg, prácticamente recorre todo el rango de las observaciones. Por otra parte, en Andacocha/Guachapala se observan valores atípicos muy bajos, los cuales incorporan una variabilidad alta para este sector, a pesar de ser un grupo bien compacto en torno a los 6500 mg/L.

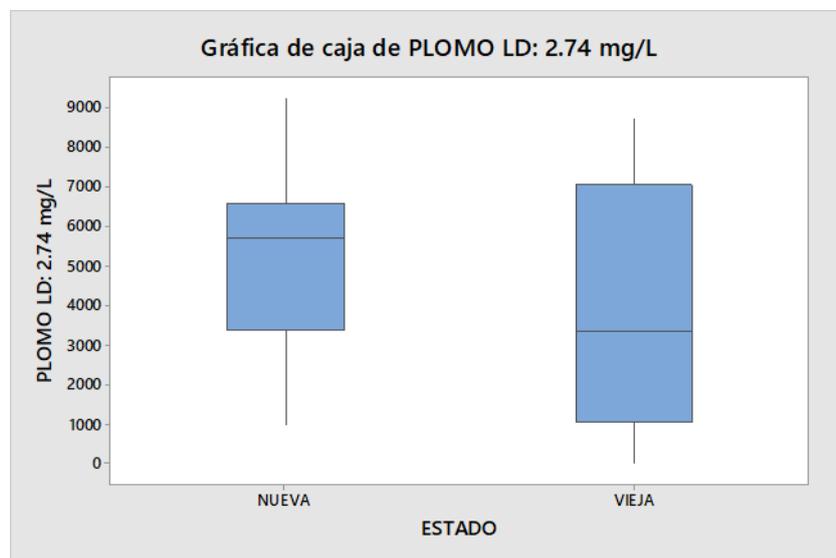
Por otra parte, en la Tabla 3 se presentan los resultados del contenido de plomo por estado. Los tiestos nuevos presentan una media de 5119 mg/L, mientras que para el estado viejo la media es de 3839 mg/L y presenta mayor variabilidad (desviación estándar de 2799 mg/L). Estos resultados se muestran de forma gráfica en la Figura 9.

Estadísticos descriptivos: PLOMO LD: 2.74 MG/LT

Variable	ESTADO	Media	Desv.Est.	Mediana
PLOMO LD: 2.74 mg/L	NUEVA	5119	2259	5680
	VIEJA	3839	2799	3329

**Tabla 3.** Análisis descriptivo de la medición de plomo según estado

**Fuente:** LA autora, 2019



**Figura 9.** Comportamiento de variabilidad de las muestras por estado

**Fuente:** La autora, 2019

La Tabla 4 presenta los resultados del análisis de la varianza a dos vías para el contenido de plomo en las muestras de tiestos. Fijando un valor crítico de 0.05, se tiene que sector (valor-p = 0,03) y estado (valor-p = 0,035) son significativos. Por el contrario, se puede asegurar que no existe interacción entre los niveles o categorías de ambas variables, debido a que el valor-p de la interacción es de 0.499.

**Análisis de Varianza**

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
SECTOR	4	97099928	24274982	4,66	0,003
ESTADO	1	24573107	24573107	4,72	0,035
SECTOR*ESTADO	4	17747045	4436761	0,85	0,499
Error	50	260247287	5204946		
Total	59	399667367			

**Tabla 4.** ANOVA de 2-vías de la medición de plomo (mg/L) respecto a sector y estado**Fuente:** LA autora, 2019

Para identificar los grupos con similitudes y diferencias se usó el test estadístico de Tukey (Tabla 5). El primer grupo está definido por los sectores Andacocha/Guachapala, Chordeleg, Jatumpamba y Convención del 45; mientras que el segundo lo definen los sectores Convención del 45 y La Paz. No obstante, el sector Convención del 45 presente falta de transitividad, pues pertenece tanto al grupo A y B. Por consiguiente, el sector que presenta diferencia con todos los demás es La Paz.

---

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

<b>SECTOR</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupación</b>
Andacocha/Guachapala	12	5781,09	A
Chordeleg	12	5270,83	A
Jatumpamba	12	5161,67	A
Convención del 45	12	3941,79	A B
La Paz	12	2239,67	B

---

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

**Tabla 5.** Comparaciones del test de Tukey por sector**Fuente:** La autora, 2019

### CAPITULO III

#### DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos, las concentraciones de cadmio se encuentran por debajo del límite de detección del método  $12\mu\text{g/L}$ , sin embargo, las concentraciones de plomo presentadas por los tiestos ensayados son superiores a los límites permitidos por la norma ecuatoriana NTE INEN 1804:2006 (INEN 1804, 2006), lo que lleva a pensar que en la actualidad no existe control en la producción artesanal de cerámica vidriada en el Austro Ecuatoriano.

El análisis de la varianza permitió identificar que el menor promedio de plomo se observó para el sector La Paz ( $2240\text{ mg/L}$ ), que corresponde al sector que presente diferencias significativas con todos los demás, basado en el análisis *post hoc* de comparación de medias de Tukey. Por el contrario, los niveles de Pb de los sectores Andacocha/Guachapala, Chordeleg y Jatumpamba no presentan diferencias significativas en las medias; mientras que el nivel de Pb en los tiestos de la Convención del 45 presenta falta de transitividad.

Estudios relacionados con la cuantificación de metales pesados han sido desarrollados por el "Centro de Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca" (Flores M., Idrovo M. & Flores D., 2016), que junto a un artículo sobre eliminación del plomo por curado casero de "Salud Pública de México" (Torres-Sanchez, Ríos, & López-Carrillo, 1999) indican que el resultado obtenido en la primera extracción no refleja el contenido total del plomo y cadmio en piezas de cerámica vidriada, lo cual claramente indica que, si existen contactos sucesivos con la solución lixivante, la cantidad de plomo y cadmio podría superar el límite sugerido por la normativa ecuatoriana NTE INEN 1802:2006 (INEN 1802, 2006). Por otra parte, estos dos estudios reflejan que al ser la primera extracción la de mayor concentración, los resultados obtenidos son los más cercanos al contenido real de plomo y cadmio en cada pieza.

En este estudio también se observó que el esmalte de los tiestos sometidos a la lixiviación se desprende (Anexo 2). Este fenómeno fue previamente reportado en un estudio sobre la corrosión de piezas de cerámica vidriada en contacto con soluciones ácidas, donde se concluye que la superficie de la pieza sufre daños solo en ciertas partes, afectando su microestructura mediante la generación de grietas debido a que el ataque ácido no es homogéneo (Flores, et al, 2016). Además, se han realizado estudios sobre la eliminación del plomo por curado casero (Torres, et.al, 1999, p. 108), donde se demuestran que las piezas de barro vidriado liberan niveles mayores de plomo en el tercer y cuarto lavado, lo que se debe a un daño importante del esmalte por parte del ácido acético usado en el proceso de lixiviación.

Finalmente, los resultados de este estudio reflejan que el uso de tiestos de las localidades analizadas no es apto para la cocción de alimentos. El hecho de que existan altas concentraciones de plomo en esmaltes para vidriado establece la limitación en el uso de los

mismos para la cocción de alimentos, lo que también ha sido analizado y determinado por los estudios de (Flores, et al, 2016) y (Torres, et al,1999).

## **CONCLUSIONES**

Del presente estudio se puede concluir que las concentraciones de plomo son superiores al límite establecido por la norma ecuatoriana INEN 1804 para su fabricación. La denominación del estado o sector no garantizan la idoneidad de las piezas, a pesar de que cuando se adquirieron los proveedores aseguraron no utilizar metales pesados en la fabricación de sus engobes. Contrariamente, la concentración de cadmio obtenida para todas las muestras analizadas es menor al umbral de detección y por consiguiente al límite de la norma ecuatoriana. Este aspecto podría llevar a pensar en la posibilidad de que la materia prima no sea extraída de baterías viejas.

El análisis de la varianza permitió identificar que la media de los resultados de plomo del Sector la Paz es significativamente distinta de la media de las demás localidades (menor). Este hecho hace suponer que en este sector existen proveedores que posiblemente fabriquen piezas más seguras con respecto a las demás localidades.

A pesar de que la lixiviación es un método efectivo para extraer estos metales pesados de piezas de cerámica vidriada, causa daños significativos en la misma, por lo que constituye un análisis químico de tipo destructivo. Por otra parte, el uso continuo de los tiestos también genera desprendimiento de los metales utilizados para la vitrificación. Por este motivo, se recomienda utilizar la cerámica negra o terracota, ya que las mismas no se someten a un proceso de vitrificación y sus costos son similares a los vitrificados

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, Sweeney, & Williams. (2008). *Estadística para administración y economía*. México: Cengage Learning.
- Calvo, M. (2012). *Toxicología de los alimentos*. Mexico: MCGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES S.A de C.V.
- EcuRed. (s.f). *Provincia del Cañar (Ecuador)*. Obtenido de EcuRed: [https://www.ecured.cu/Provincia\\_de\\_Ca%C3%B1ar\\_\(Ecuador\)](https://www.ecured.cu/Provincia_de_Ca%C3%B1ar_(Ecuador))
- Flores, M., Idrovo, M., & Flores, D. (2016). Evaluación de la extracción de plomo y cadmio de vajilla cerámica vidriada. *MASKANA*, 97-106.
- FUNSAD. (2001). *Información plomo y cadmio Ecuador*. Quito: Ministerio del Ambiente.
- García, P. E., & Azcona, M. I. (2012). Los Efectos del cadmio en la salud. *Rev Esp Méd Quir*, 199-205.
- Guerrero, S. L., & Hernández, M. G. (2008). *Cuantificación de los niveles de plomo atmosférico por medio de absorción atómica utilizando Tillandsia vicentina atandl. como biosensor vegetal*. El Salvador: Licenciatura en Química y Farmacia. Universidad de El Salvador.
- Kuehl, R. O. (2001). *Diseño de Experimentos*. Mexico: Thomson Learning.
- Latimer, G. (2012). *Official Methods of Analysis*. Maryland: AOAC INTERNATIONAL.
- Norma Oficial Mexicana. (02 de marzo de 2007). *Secretaría de salud mexicana*. Obtenido de [salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/321ssa103.pdf](http://salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/321ssa103.pdf)
- NTE INEN 1797 Productos cerámicos. Vajilla vitrificada. Muestreo, inspección y recepción, 1797 (2006).
- NTE INEN 1802 Productos cerámicos. Vajilla. Determinación de solubilidad de plomo y cadmio, 1802 (2006).
- NTE INEN 1804, Productos cerámicos y vitrificados. Vajilla y demás artículos de uso doméstico, higiene o tocador. Requisitos, 1804 (2006).
- Sanín, L. E., González, T., Romieu, I., & Hernández, M. (1998). Acumulación de plomo en hueso. *Salud Pública Mexico*, 10.
- Sjoman, L. (1991). *Cerámica Popular*. Cuenca: Centro Interamericano de Artesanías y Artes Populares.
- Torres-Sanchez, L., Ríos, C., & López-Carrillo, L. (1999). Eliminación del plomo por curado casero. *Salud Pública de México*, 106-108.

## ANEXOS

**Anexo 1. Resultados de laboratorio sobre niveles de cadmio y plomo en tiestos de barro vidriado**
**REPORTE DE RESULTADOS  
QUÍMICOS**

 Código: SGCUDAL-F-004  
 Versión: 3  
 Fecha: 2014/06/10

ORDEN No.: S/N	FECHA RECEPCIÓN: n/a	FECHA DE ENTREGA: n/a
CODIGO LAB: S/N	CLIENTE: Verónica Herrera	DIRECCIÓN: n/a
RUC/CEDULA:	MUESTRA: tiestos	CANTIDAD: 60
CONDICION DE LA MUESTRA:	MUESTREADO POR: cliente	ANALISIS SOLICITADO: plomo cadmio

## RESULTADOS

Muestra	Plomo LD: 2.74 mg/Litro	Cadmio LD: 12 ug/Litro
1	5290	< LD
2	2180	< LD
3	7000	< LD
4	4570	< LD
5	1500	< LD
6	9220	< LD
7	7140	< LD
8	3900	< LD
9	7380	< LD
10	1800	< LD
11	5520	< LD
12	6440	< LD
13	6720	< LD
14	8870	< LD
15	9220	< LD
16	1590	< LD



Los resultados son válidos para la muestra analizada. No se pueden reproducir sin la previa autorización de UDA LABORATORIOS.  
El laboratorio mantendrá la confidencialidad de los resultados.





## REPORTE DE RESULTADOS QUÍMICOS

Código: SGCUDAL-F-004  
Versión: 3  
Fecha: 2014/06/10

17	6500	< LD
18	4420	< LD
19	7260	< LD
20	8720	< LD
21	220	< LD
22	3960	< LD
23	2490	< LD
24	3280	< LD
25	5840	< LD
26	3400	< LD
27	3400	< LD
28	7000	< LD
29	4060	< LD
30	3100	< LD
31	2580	< LD
32	921.2	< LD
33	7200	< LD
34	1869.8	< LD
35	5000	< LD
36	2930.5	< LD
37	6680	< LD
38	6125.8	< LD
39	6360	< LD



Los resultados son válidos para la muestra analizada. No se pueden reproducir sin la previa autorización de UDA LABORATORIOS.  
El laboratorio mantendrá la confidencialidad de los resultados.





## REPORTE DE RESULTADOS QUÍMICOS

Código: SGCUDAL-F-004  
Versión: 3  
Fecha: 2014/06/10

40	6240	< LD
41	6050.4	< LD
42	6160	< LD
43	7220	< LD
44	3378.6	< LD
45	7000	< LD
46	398.3	< LD
47	6340	< LD
48	7420	< LD
49	1718	< LD
50	4641	< LD
51	6043	< LD
52	951	< LD
53	5519	< LD
54	3201	< LD
55	559	< LD
56	1057	< LD
57	2.98	< LD
58	2352	< LD
59	8.08	< LD
60	824	< LD

### OBSERVACIONES:

Los resultados son válidos para la muestra analizada. No se pueden reproducir sin la previa autorización de UDA LABORATORIOS.  
El laboratorio mantendrá la confidencialidad de los resultados.





**REPORTE DE RESULTADOS  
QUÍMICOS**

Código: SGCUDAL-F-004  
Versión: 3  
Fecha: 2014/06/10

Abreviaturas:

N/A: No Aplica

Técnico Responsable

Directora de Calidad

Director Técnico

Los resultados son válidos para la muestra analizada. No se pueden reproducir sin la previa autorización de UDA LABORATORIOS.  
El laboratorio mantendrá la confidencialidad de los resultados.



**Anexo 2.** *Corrosión de un tiesto vidriado al tercer lavado con la solución*

