



VERSOS, vertederos y sostenibilidad

VERSOS18: 'Integrando los vertederos en la economía circular'

***Caracterización de residuos como peligrosos.
Dificultades, realidades y posibilidades desde el
laboratorio***

Bilbao, 7 de noviembre de 2018

Mikel Agirregomezkorta Velasco

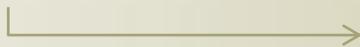
URIKER, S.L.U.

Aproximación al concepto de matriz en un laboratorio

- **Muestras líquidas ambientales:** aguas continentales (subterráneas, superficiales), marinas, lixiviados generados en laboratorio, vertidos, de proceso, prepotables, potables, aguas tratadas ... pero son AGUAS en su mayoría (los lixiviados de vertedero sí pueden ser especiales) con mayor o menor carga orgánica, inorgánica ...
- **Muestras sólidas ambientales:**
 - suelos, lodos, sedimentos: son suelos
 - residuos: cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar

“Solo” hay 20 grupos de códigos LER y definidos por origen, no por estado físico

Muestra de Laboratorio



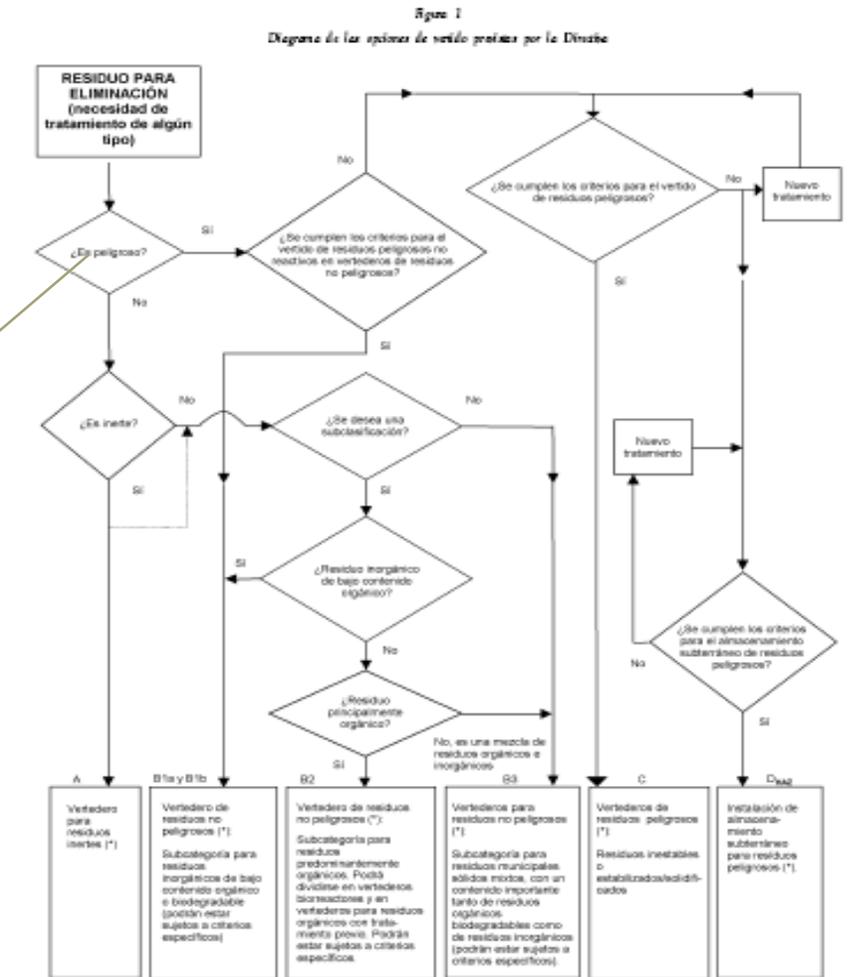
Pretratamiento de la
muestra



Muestra de Ensayo

- REGLAMENTO (UE) N° 1357/2014, de 18 de diciembre de 2014, por la que se sustituye el Anexo III de la Directiva 2008/98/CE
- **Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) n° 1907/2006.**
- DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 18 de diciembre de 2014, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE, sobre la lista europea de residuos.
- **REGLAMENTO (CE) n° 440/2008, por el que se establecen métodos de ensayo de acuerdo con (REACH)**
- **REGLAMENTO (UE) N° 260/2014, de 24 de enero de 2014 que modifica, con vistas a su adaptación al progreso técnico, el Reglamento (CE) 440/2008**
- **Indicaciones / recomendaciones de las autoridades ambientales**

DECISIÓN DEL CONSEJO de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE



[*] En principio, el almacenamiento subterráneo es también posible para los residuos inertes y no peligrosos.

Códigos HP: IDEALIDADES

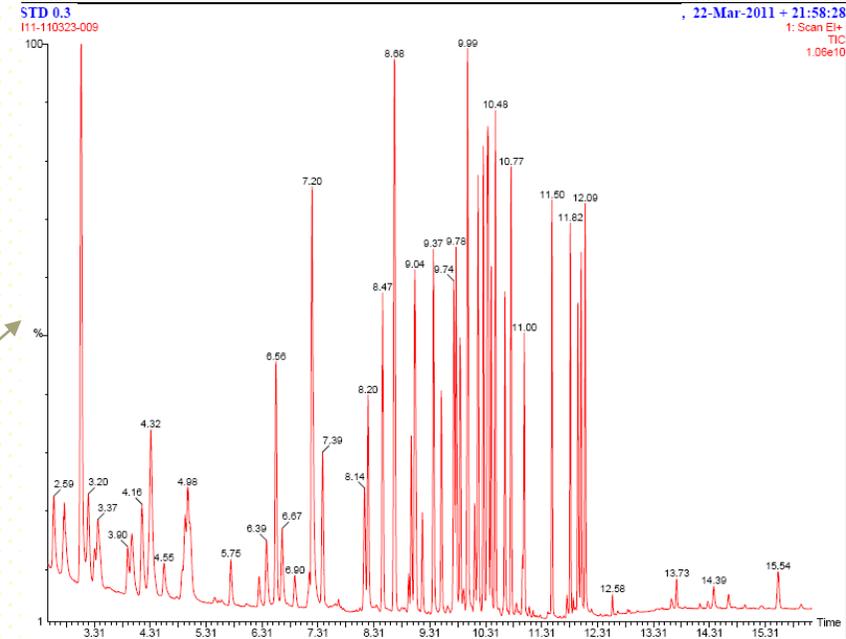
- Peligros físicos
 - HP 1 Explosivo
 - HP 2 Comburente
 - HP 3 Inflamable
 - HP15 Residuos que pueden presentar una de las características de peligrosidad mencionadas que el residuo original no presentaba directamente
- Peligro para la salud
 - HP 4 Irritante — irritación cutánea y lesiones oculares
 - HP 5 Toxicidad específica en determinados órganos (STOT en su sigla inglesa)/Toxicidad por aspiración
 - HP 6 Toxicidad aguda
 - HP 7 Carcinógeno
 - HP 8 Corrosivo
 - HP 9 Infeccioso
 - HP 10 Tóxico para la reproducción
 - HP 11 Mutágeno
 - HP 12 Liberación de un gas de toxicidad aguda
 - HP 13 Sensibilizante
- Peligros para el Medio Ambiente
 - HP 14 Ecotoxicidad

Códigos HP: IDEALIDADES

La asignación de códigos se puede hacer entonces:

Por nº CAS

Elegir-Buscar / cuantificar en el residuo contenga una o varias sustancias con concentraciones superiores al valor de corte/límites de concentración, que estén clasificadas con uno de los códigos de indicación de peligro indicado en el Reglamento. La composición ha de ser más o menos conocida.



Por experimentación:

- PARTE A: MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS
- PARTE B: MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD Y OTROS EFECTOS SOBRE LA SALUD
- PARTE C: MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ECOTOXICIDAD

SI HAY DISCORDANCIA PREVALENCEN LOS MÉTODOS DE ENSAYO DE EXPERIMENTACIÓN

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

Por nº CAS: Elegir-Buscar / cuantificar

·Al laboratorio le llega un **residuo**, A lo que tiene que aplicar un **procedimiento** basado en alguna ISO, EPA, UNE... y determinar **bien...**

Nº Índice	Denominación Química Internacional	Nº CE	Nº CAS	Clasificación		Etiquetado			Límites de concentración específicos y factores M	Notas
				Códigos de clase y categoría de peligro	Códigos de indicaciones de peligro	Códigos de pictogramas y palabras de advertencia	Códigos de indicaciones de peligro	Códigos de indicaciones de peligro suplementaria		
042-002-00-4	tetrakis(dimethylditetradecylammonium) hexa- μ -oxotetra- μ 3-oxodi- μ 5-oxotetradecaoxoctamolybdate(4-)	404-760-8	117342-25-3	Acute Tox. 3 (*) Eye Dam. 1 Aquatic Chronic 4	H331 H318 H413	GHS06 GHS05 Dgr	H331 H318 H413			

¿Puede un laboratorio (que no sea quien fabrica sustancias) determinar en un residuo un nº CAS en particular?

- La matriz manda
- ¿Interferencias?
- ¿Plazos?
- Problemáticas de seguridad en laboratorio
- Metales en diferentes estados de oxidación
- ¿Asequible en presupuesto?
- ¿Válido para la Administración?

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP1: explosivo según MÉTODO A14 “PROPIEDADES EXPLOSIVAS” en la PARTE A REG.(CE) nº 440/2008

- Ensayo de sensibilidad **térmica**
- Ensayo de sensibilidad mecánica respecto al **choque**
- Ensayo de sensibilidad mecánica respecto a la **fricción**

Sustancias **líquidas** y **sólidas** (las sustancias líquidas están exentas de la determinación de explosividad por estímulo de fricción)



HP 2: comburente

A17 “PROPIEDADES COMBURENTES **SÓLIDOS**”

Método de ensayo que compara la **velocidad máxima de combustión** de la sustancia objeto de análisis con la de una sustancia de referencia (nitrato de bario), cuando ambas son mezcladas con una sustancia combustible (celulosa en polvo).

A21 “PROPIEDADES COMBURENTES **LÍQUIDOS**”

Método de ensayo diseñado para medir el potencial de una sustancia líquida **de incrementar la velocidad o la intensidad de combustión** de una sustancia combustible (celulosa), o de **provocar la inflamación espontánea** cuando se mezcla homogéneamente con una sustancia combustible. Se realiza por comparación con una sustancia de referencia (ácido nítrico acuoso al 65% p/p).



Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP3: Inflamable



- Residuos **gaseosos** que se inflaman con el **aire** a 20 °C y presión normal.
- A11: Inflamabilidad de gases: Se va viendo si inflama con intervalos del 1% de concentración de aire
- Residuos (**líquidas y sólidas**) que reaccionan en contacto con el **agua desprenden gases inflamables** en cantidades peligrosas
- Residuos **sólidos** que se inflaman con facilidad o que pueden provocar fuego o contribuir a provocar fuego por fricción
- A.12. Inflamabilidad en contacto con el agua (a una velocidad mínima de 1 l/kg por hora), ensayo en 4 fases (en cubeta con agua, flotando en agua, en pila y en mezcla)
- ✓ Otros residuos inflamables: aerosoles inflamables, residuos que **experimentan calentamiento espontáneo inflamables, residuos de peróxidos orgánicos inflamables y residuos autorreactivos inflamables**
 - ✓ A.15. Temperatura de autoinflamación (**líquidos y gases**)
 - ✓ A.16. Temperatura de autoinflamación de **sólidos**

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP 4: IRRITANTE, Irritación cutánea y lesiones oculares

HP 8: CORROSIVO



Por *experimentación*:

Método B.4. TOXICIDAD AGUDA: IRRITACIÓN/CORROSIÓN CUTÁNEA: Aplicar a un ser vivo la sustancia a ensayar y ver si **genera irritación cutánea**: lesión reversible de la piel tras la aplicación de una sustancia de ensayo durante 4 horas o Corrosión cutánea: lesión irreversible de la piel

Método B.5. TOXICIDAD AGUDA: IRRITACIÓN/CORROSIÓN OCULAR: Aplicar a un ser vivo la sustancia a ensayar y ver si genera **Irritación ocular**: alteraciones en el ojo tras la aplicación de una sustancia de ensayo en la superficie anterior del ojo, completamente reversibles en los 21 días siguientes a la aplicación. **Corrosión ocular**: lesión tisular en el ojo o grave reducción física de la vista, tras la aplicación de una sustancia de ensayo en la superficie anterior del ojo, que no son completamente reversibles en los 21 días siguientes a la aplicación

Medida del pH: pH menor a 2 o mayor o igual a 12,5 (residuos acuosos, Orden 13/10/89)

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP5: TOXICIDAD ESPECÍFICA EN DETERMINADOS ÓRGANOS/TOXICIDAD POR ASPIRACIÓN



6

Por *experimentación*:

B.1 bis. TOXICIDAD ORAL AGUDA. MÉTODO DE DOSIS FIJAS ó B.1 ter TOXICIDAD ORAL AGUDA. MÉTODO DE LAS CLASES DE TOXICIDAD AGUDA: Se administran de manera gradual a grupos de animales de un solo sexo dosis fijas de 5, 50, 300 y 2 000 mg/ kg (excepcionalmente podría considerarse una dosis adicional de 5 000 mg/kg) y **ver si fallecen**.

B.3. TOXICIDAD AGUDA POR VÍA CUTÁNEA: Se administran dosis diferentes de la sustancia de ensayo por aplicación cutánea a varios lotes de animales de laboratorio, utilizándose una sola dosis por lote. Se **observan a continuación los efectos y la mortalidad causados por la sustancia**. Se realiza la autopsia a los animales que mueran durante el ensayo así como al final de esta, a los que hayan sobrevivido.

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP6: TOXICIDAD AGUDA



Por *experimentación*:

B.1 bis. TOXICIDAD ORAL AGUDA. MÉTODO DE DOSIS FIJAS ó B.1 ter TOXICIDAD ORAL AGUDA. MÉTODO DE LAS CLASES DE TOXICIDAD AGUDA: Se administran de manera gradual a grupos de animales de un solo sexo dosis fijas de 5, 50, 300 y 2 000 mg/ kg (excepcionalmente podría considerarse una dosis adicional de 5 000 mg/kg) y **ver si fallecen**.

B.3. TOXICIDAD AGUDA POR VÍA CUTÁNEA: Se administran dosis diferentes de la sustancia de ensayo por aplicación cutánea a varios lotes de animales de laboratorio, utilizándose una sola dosis por lote. Se **observan a continuación los efectos y la mortalidad causados por la sustancia**. Se realiza la autopsia a los animales que mueran durante el ensayo así como al final de esta, a los que hayan sobrevivido.

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP7: CARCINÓGENO / H11: MUTAGENICIDAD

Por experimentación



B.10. MUTAGENICIDAD — ENSAYO DE ABERRACIONES CROMOSÓMICAS IN VITRO EN MAMÍFEROS

B.11. MUTAGENICIDAD — ENSAYO DE ABERRACIONES CROMOSÓMICAS IN VIVO EN MÉDULA ÓSEA DE MAMÍFEROS

B.12. MUTAGENICIDAD — ENSAYO DE MICRONÚCLEOS EN ERITROCITOS DE MAMÍFERO IN VIVO

B.13/14. MUTAGENICIDAD — ENSAYO DE MUTACIÓN INVERSA EN BACTERIAS

B.15. ENSAYOS DE MUTAGÉNESIS Y DETECCIÓN DE CARCINOGENESIS -MUTACIÓN GÉNICA — SACCHAROMYCES CEREVISIAE

B.16. RECOMBINACIÓN MITÓTICA — SACCHAROMYCES CEREVISIAE

B.17. MUTAGENICIDAD — ENSAYO DE MUTACIÓN GÉNICA DE CÉLULAS DE MAMÍFERO IN VITRO

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP9: INFECCIOSOS

La asignación de HP 9 debe evaluarse utilizando las normas establecidas en la legislación o los documentos de referencia de los Estados miembros

Ensayos microbiológicos en su mayoría: Lodos EDARes básicamente en Medio Ambiente

HP10: TÓXICO PARA LA REPRODUCCIÓN

- B.34. ENSAYO DE REPRODUCCIÓN EN UNA GENERACIÓN
- B.35. ESTUDIO DE TOXICIDAD PARA LA REPRODUCCIÓN EN DOS GENERACIONES

No suelen solicitarse en Medio Ambiente, se suele solicitar por nº CAS

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP12: LIBERACIÓN DE UN GAS DE TOXICIDAD AGUDA

A.12. Inflamabilidad en contacto con el agua o ácido (a una velocidad mínima de ~~1 l/kg por hora~~), ensayo en 4 fases (en cubeta con agua, flotando en agua, en pila y en mezcla).

No ha de ser inflamable, solo que se libere ¿peligroso?

Cianuros, sulfuros, amonio...

- **Parametrización de esta liberalización: no puede ser el LC del laboratorio**
- **¿Cuáles serían estos gases?**

HP13: SENSIBILIZANTE

B.6. SENSIBILIZACIÓN DE LA PIEL, similar al de irritante.

Los animales utilizados se exponen inicialmente a la sustancia mediante inyecciones intradérmicas o aplicación epidérmica (exposición de inducción). Tras un período de descanso de 10 a 14 días (período de inducción), durante el que puede desarrollarse la respuesta inmunitaria, los animales se someten a una dosis de provocación. La amplitud y el grado de la reacción cutánea de los animales ante la exposición de provocación se compara con la mostrada por animales de control que reciben un tratamiento simulado durante la inducción y se someten a la exposición de provocación

Códigos HP: cómo los determinamos con sus dificultades, realidades y posibilidades

HP14: ECOTOXICIDAD



Todos estos sobre un lixiviado ¿cuál?

- El lix EP/Vibrio fischeri parece que ha pasado la historia.
- Hay normas OCDE para lixiviación / suspensión ($\log K_{ow}$): cuidado con sustancias oleosas y bioaccesibilidad de los **comensales**
- Actualmente UNE EN 12457/2: Ensayo de conformidad para la lixiviación de **residuos granulares y lodos**. Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño).

Aplicable a residuos que a priori puedan ser biodegradables: orgánicos.
Puede modificar las clasificaciones según se indica en la legislación



Códigos HP: Resumen

- La **legislación** a aplicar (solo en análisis) es muy densa, pero ya la hemos trabajado.
- La aplicación de legislaciones de **sustancias conocidas a residuos** genera problemas prácticos en laboratorio.
- La aplicación **de criterios generales/procedimientos generales algunos residuos** genera problemas también problemas prácticos en laboratorio.
- Estos problemas **se pueden solucionar** aplicando criterios como el de prevención y siendo siempre **realistas**.
- Los laboratorios tenemos **cintura para dar respuesta** (modificación de procedimientos, investigación: adecuación), pero necesitamos que estas adecuaciones sean conocidas y aceptadas antes de comenzar a hacer nada.

El laboratorio solicita información y ofrece colaboración



NO HAY TRABAJOS ANALÍTICOS BUENOS NI MALOS, SOLO ANALÍTICAS QUE CUBREN MEJOR LOS OBJETIVOS A CUMPLIR POR EL TRABAJO SOLICITADO

EL LABORATORIO QUIERE “QUÍMICA”



Relación de peculiar entendimiento o compenetración que se establece entre dos o más personas

Eskerril asko danoi!
¡Muchas gracias a
todos!