

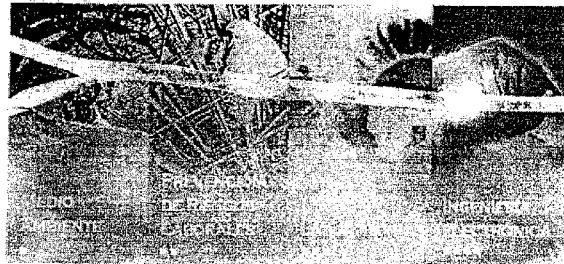


OLIGO. S.A.

## OLIGO, S.A.

### ESTUDIO DE IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE ESPECIES DE ARSÉNICO EN CENIZAS DE PIRITA. CLASIFICACIÓN SEGÚN RD 255/2003

OF09/01401-1



Certificación: 12319  
UNE-EN ISO 9001:2009



Certificación: 12319  
UNE-EN ISO 9001:2009



Certificación: 12319  
UNE-EN ISO 9001:2009

**MesadelaRia.org**  
TRABAJANDO POR LA RÍA DESDE 2002  
la ría de huelva, la ría de todos





INDICE

1.	ANTECEDENTES	3
2.	INTRODUCCIÓN	3
2.1.	INTRODUCCIÓN AL RD 255/2003 Y AL REGLAMENTO CLP CE 1272/2008.	3
2.2.	ALCANCE DE LOS TRABAJOS	4
2.3.	EXPERIENCIA Y HOMOLOGACIONES	4
2.4.	NORMATIVA DE REFERENCIA	5
2.5.	ACTIVIDAD DE LA EMPRESA	6
3.	ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS Y ECOTOXICOLÓGICOS	7
3.1.	MUESTRAS	7
3.2.	ANÁLISIS REALIZADOS	8
3.3.	RESULTADOS OBTENIDOS	9
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	10
4.1.	CUANTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO	10
4.2.	CLASIFICACIÓN DE LAS CENIZAS DE PIRITA EN FUNCIÓN DE SU TOXICIDAD Y POTENCIAL CANCERÍGENO	11
5.	CONCLUSIONES	16



## 1. ANTECEDENTES

Este informe presenta los trabajos realizados según la oferta nº OF09/01401 elaborada por GRUPO INTERLAB a petición de Dña. Blanca Rubio en representación de OLIGO, S.A. para la *identificación y cuantificación de las distintas especies de arsénico presentes en las cenizas de pirita*. La muestra a ensayada fue remitida por el cliente a Grupo INTERLAB. Asimismo se solicita, en función de los resultados obtenidos, la justificación de la clasificación asignable a la muestra, en lo que respecta a sus efectos carcinogénicos, de acuerdo tanto con el actual RD 255/2003 sobre preparados peligrosos, así como de acuerdo con los criterios expuestos en el Reglamento CE 1272/2008 sobre clasificación de sustancias y mezclas según el sistema globalmente armonizado en la forma adoptada por la CE.

GRUPO INTERLAB es una sociedad privada cuyo objetivo es proporcionar servicios técnicos especializados y cuyas señas de identidad son la **independencia, la confidencialidad y calidad**

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. INTRODUCCIÓN AL RD 255/2003 Y AL REGLAMENTO CLP CE 1272/2008.

Con la entrada en vigor del nuevo Reglamento (CE) No 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y mediante el cual se materializa la incorporación del Sistema Globalmente Armonizado (GHS) al ordenamiento jurídico europeo, se sustituirá progresivamente, la Directiva 67/548/CEE del Consejo, de 27 de junio de 1967, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de las sustancias peligrosas. La directiva quedará definitivamente derogada el 1 de junio de 2015 y la nueva clasificación y etiquetado para sustancias resultará obligatoria a partir del 1 de diciembre de 2010.

Asimismo, la Directiva 1999/45/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 31 de mayo de 1999, sobre la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros relativas a la clasificación, el envasado y el etiquetado de preparados peligrosos, será derogada por este nuevo reglamento a partir del 1 de junio de 2015, siendo obligatoria la clasificación y etiquetado de mezclas, según el nuevo sistema, a partir de esta



fecha. Ambas normativas se han usado como referentes en la elaboración del presente informe.

## 2.2. ALCANCE DE LOS TRABAJOS

El presente estudio concierne a la identificación y cuantificación de las distintas especies de arsénico presentes en una muestra de cenizas de pirita y su posterior clasificación, de acuerdo a los resultados obtenidos, en lo referente a los efectos carcinogénicos de las sustancias. De acuerdo con las informaciones analíticas iniciales aportadas por la empresa, la muestra contiene aproximadamente un 0.3% de Arsénico en distintos estados de oxidación.

Según este dato, y en aplicación del método descrito en el cuadro VI de la Orden PRE/164/2007, que modifica el RD 255/2003 de preparados peligrosos, cualquier mezcla que posea una sustancia clasificada como R45 (como es el caso del trióxido de arsénico) deberá clasificarse como carcinogénico de categoría 1 cuando la sustancia se encuentre en la mezcla en concentraciones superiores o iguales al 0.1%.

Dado que, de acuerdo con el articulado tanto del actual RD 255/2003, así como según el Reglamento CLP (CE 1272/2008), la asignación de la condición de carcinógeno viene dada fundamentalmente por los compuestos específicos de arsénico presentes en la mezcla, con el fin de dilucidar este aspecto, se ha realizado un exhaustivo estudio empleando diversas técnicas analíticas, incluyendo ensayos de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y de Dispersión de Rayos X (EDX), así como mediante Difracción de rayos-X, para determinar si el contenido en Arsénico se debe a la presencia de los óxidos del metal o de otras especies.

El estudio descrito se ha realizado con el apoyo analítico del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, perteneciente al CSIC.

## 2.3. EXPERIENCIA Y HOMOLOGACIONES

GRUPO INTERLAB, S. A., empresa de servicios técnicos especializados de ámbito nacional, trabaja desde hace más de 16 años en el campo de la sanidad ambiental, la seguridad química y la higiene industrial, proporcionando servicios de consultoría y asistencia técnica a las Administraciones Públicas y a la empresa privada en todos los campos relacionados con el impacto que las sustancias y



preparados químicos tienen sobre los seres humanos y el medio ambiente. Posee además las siguientes homologaciones relevantes:

Homologaciones:	Laboratorio de ensayo acreditado. UNE-EN ISO/IEC 17025. Acreditación nº 244/ LE 446.
	Empresa con sistema de calidad certificado según norma ISO 9001. BSI España (certificación nº 00199).
	Empresa certificada según ISO 14001 por BSI España (certificación nº 60590).

Más concretamente, INTERLAB cuenta con un equipo multidisciplinar de técnicos que aportan más de 20 años de experiencia en química analítica, higiene industrial, toxicología reglamentaria, toxicología experimental, ecotoxicología y evaluación de riesgos, así como un extenso conocimiento del tejido industrial español y de las prácticas y peculiaridades de la inmensa mayoría de los sectores industriales, obtenida a través de sus actuaciones como entidad de inspección acreditada.

#### 2.4. NORMATIVA DE REFERENCIA

En la realización de los trabajos se ha aplicado, como elementos principales, la siguiente normativa de referencia:

Tabla 1: Normativa de referencia.

Ámbito	Disposición legal
Nacional	Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas. BOE nº 133 de 05/06/1995.
Nacional	Real Decreto 255/2003, de 28 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos. BOE nº 54 de 4/03/2003.
Nacional	Real Decreto 1802/2006, de 3 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, aprobado por Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, con la finalidad de adaptar sus disposiciones al Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo (Reglamento REACH). BOE nº 266 de 04/11/2006.
UE	Reglamento (CE) nº 440/2008 de la Comisión de 30 de mayo de 2008 por el que se establecen métodos de ensayo de acuerdo con el Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). (DOUE de 31.05.2008).
UE	REGLAMENTO (CE) No 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) no 1907/2006.



OLIGO, S.A.

## 2.5. ACTIVIDAD DE LA EMPRESA

La actividad principal de la empresa OLIGO, S.A. se centra en la fabricación, venta y comercialización de fertilizantes y compuestos nitrogenados.

Nombre de la empresa:	OLIGO, S.A.		
Sede social:	Polígono Industrial Nuevo Puerto s/n 21810 Palos de la Frontera (Huelva)	Teléfono:	959 379 314
Correo electrónico:	blanca_rubio@huntsman.com	FAX:	959 379 202
Persona de contacto:	Dña. Blanca Rubio	CIF:	A21177787
Actividad:	Fabricación de fertilizantes y compuestos nitrogenados	CNAE:	2015
Otros centros de trabajo estudiados	---		





### 3.2. ANÁLISIS REALIZADOS

Diversas alícuotas de la muestra de ceniza de pirita recibida fueron estudiadas mediante las siguientes técnicas:

Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos-X (XPS)
Dispersión de energía de Rayos-X (EDX)
Difracción de Rayos-X (XRD)
Microscopia Electrónica de Barrido

Los estudios fueron realizados por la Dra. Isabel Montero y su equipo, en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, perteneciente al CSIC. El anexo 1 del presente informe contiene el informe emitido por dicho Instituto, en el que se proporciona información pormenorizada acerca de las condiciones experimentales, nº de sub-muestras analizadas, espectros e interpretación de los resultados obtenidos mediante estas sofisticadas técnicas.

Adicionalmente, el laboratorio de Grupo Interlab S.A. realizó de forma complementaria el análisis mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS) la determinación de la cantidad de arsénico total presente en una porción de la misma muestra de las cenizas de pirita estudiadas. Este análisis se realizó con el fin de tener un valor de referencia para el arsénico total presente en la muestra, obtenido mediante técnicas analíticas convencionales y empleando una cantidad de muestra significativamente más grande que la empleada en las otras técnicas no-convencionales utilizadas.

Determinación	Método	Técnica	Método Referencia
Arsénico	EPA 7060 MOD (Horno)	AA/GFZ	EPA 7080





### 3.3. RESULTADOS OBTENIDOS

Los informes completos correspondientes a los ensayos y análisis efectuados se encuentran recogidos en los anexos 1 y 2 del presente informe.

#### 3.1.1. Determinación de Arsénico total mediante AAS

Los resultados obtenidos en los análisis físico-químicos se detallan a continuación:

Determinación	Muestra	Resultado	Unidades
Arsénico	14202 (Cenizas de pirita)	3200	µg/g

La muestra de ceniza de pirita estudiada mediante absorción atómica (aprox. 2 gramos) fue previamente sometida a digestión asistida con microondas con ácido nítrico / perclórico, llegándose a una solubilización aparentemente completa de la muestra.

#### 3.1.2. Estudios por XPS, EDX, SEM y XRD realizados por el ICM

Según se ha indicado, el informe pormenorizado de los resultados obtenidos mediante estas sofisticadas técnicas para el estudio de materiales y la determinación de su composición química y el estado de oxidación de sus constituyentes principales. A continuación se resumen los principales resultados y conclusiones extraídas del estudio de múltiples porciones de la muestra de cenizas de pirita objeto del presente informe.

- La muestra está constituida mayoritariamente por óxidos de hierro, fundamentalmente magnetitas y hematites.
- El estudio de 10 submuestras mediante EDX ha determinado una concentración media de arsénico aproximada del 0.6%, aunque debe destacarse que la distribución no es homogénea, encontrándose zonas en las que no se detecta As, a otras en las que este está presente en concentraciones del 4%.
- Los estudios realizados mediante difracción de rayos X indican que la fase mayoritaria de arsénico detectada se corresponde con un arseniuro de fórmula  $\text{CaCu}_4\text{As}$ . Esta identificación es compatible con la información aportada por los espectros de XPS.

- No se han detectado óxidos de arsénico mediante XPS, lo que indica que su concentración, en caso de existir, se encontraría por debajo del límite de detección estimado para la técnica y, por tanto, inferior al 0.1% en peso.
- Los datos aportados por las distintas técnicas indican una concentración del arseniuro detectado de al menos un 70%, habiéndose identificado además otra forma minoritaria en la superficie de las partículas, que se corresponde con una sal del ácido arsénico. Debido al solapamiento de espectros no es posible identificar ni cuantificar con mayor precisión, aunque se puede afirmar que la presencia de estas sales de ácido arsénico podrían alcanzar el 30% del As total, aunque esta estimación se corresponde al peor de los supuestos.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

##### 4.1. CUANTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO

De acuerdo con los resultados analíticos obtenidos se pueden hacer las siguientes deducciones acerca de las concentraciones relativas de las especies moleculares principales. Dado que los resultados obtenidos para el arseniuro mayoritario identificado ( $\text{CaCu}_2\text{As}$ ) corresponden a aproximadamente un 70% en términos de arsénico, estimándose que hasta un 30% restante del As total se corresponde con una sal del ácido arsénico, unos simples cálculos, normalizando al peso molecular del compuesto ofrecen los resultados en términos moleculares que se ofrecen a continuación: Para ello se ha empleado la estimación del contenido en As total de 0.38% obtenida por AAS, dado que al emplearse un mayor volumen de muestra se estima más representativa, viéndose además refrendado este dato por series de datos de estudios históricos realizados por el cliente, que sitúan el contenido en As total en valores del 0.3% p/p.

Contenido en  $\text{CaCu}_2\text{As}$  (MW: 369.12 g/mol) = 1.31 p/p  
(corresponde al 0.266% como As total = 70% del As total)

Contenido en  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (MW: 185.92 g/mol) = 0.28% p/p  
(corresponde al 0.114% como As total = 30% del As total)





Obsérvese que aunque no se ha podido determinar qué sal en concreto del ácido arsénico es la que se encuentra presente (bien podría ser una mezcla de varias, ligadas a Na, a Ca, a Fe, etc.) se ha tomado a efectos de hacer un cálculo aproximado el compuesto con el sodio.

Los cálculos anteriores llevan por tanto a la estimación de que el arsénico, aunque es una fase minoritaria de unza cenizas compuestas esencialmente por óxido de hierro en diversas formas, contiene aproximadamente un 1.3% p/p de un arseniuro mixto de calcio y cobre y, en menor medida una sal o mezcla de sales del ácido arsénico, que no se han podido identificar con precisión, cuya concentración puede alcanzar el 0.28% en peso. La complejidad de la muestra y el hecho de que los compuestos de arsénico aparecen como impurezas, hacen que no sea posible mediante las técnicas disponibles profundizar más en la identificación y cuantificación de estas especies.

#### 4.2. CLASIFICACIÓN DE LAS CENIZAS DE PIRITA EN FUNCIÓN DE SU TOXICIDAD Y POTENCIAL CANCERÍGENO

La asignación a efectos legales de los peligros asociados a una sustancia o a una mezcla están regulados a través del RD 363/95 sobre notificación de nuevas sustancias y clasificación envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, y sus posteriores modificaciones, así como según el RD 255/2003 sobre preparados peligrosos, y sus posteriores modificaciones. Esta legislación nacional se verá modificada en los próximos años por el actual reglamento CE 1272/2008, sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y mezclas cuya aplicación a las sustancias es obligatoria a partir del 1 de diciembre de 2010 y a las mezclas a partir del 1 de junio de 2015.

##### Efectos tóxicos agudos – toxicidad sistémica en humanos y ecotoxicidad

De acuerdo con el sistema todavía vigente, diversos compuestos del arsénico se encuentran clasificados como cancerígenos. Según se desprende de la consulta a la base de datos ESIS de la Comisión Europea, en la que se recoge la clasificación 'oficial' de sustancias contenida en el anexo I de la Directiva 67/548/CEE (transpuesta mediante RD 363/95 y posteriores adaptaciones al progreso técnico), estos compuestos son:



nº índice	nº CE	Nombre de la sustancia	Clasificación (frases R)
003-003-00-X	231-148-6	Arsénico	R 23/25 - 50/53
003-003-00-5	---	Compuestos del arsénico, exceptuando aquellos especificados en otra parte del Anexo	R 23/25 - 50/53
003-003-00-0	215-481-4	Trióxido de arsénico	R 45-28-34-50/53
003-003-00-6	215-118-9	Pentóxido de arsénico	R 45-23/25 - 50/53
003-003-00-1	---	Ácido arsénico y sus sales, exceptuando aquellos especificados en otra parte del Anexo	R 45-23/25-50/53

De acuerdo con los límites específicos indicados en el anexo 1 del RD 363/95 para los "compuestos del arsénico" a las cenizas de pirita les correspondería una clasificación teórica, en lo que respecta a su toxicidad aguda para la salud humana y para el medio ambiente acuático, de acuerdo con el método de cálculo convencional del RD 255/2003 de: **T; R23/25-52/53**, por lo que se consideraría un preparado tóxico por su toxicidad aguda y nocivo para los organismos acuáticos. También le corresponde la frase R45, discutiéndose este aspecto en el apartado siguiente.

Aunque no es propósito de este informe valorar estos aspectos, cabe destacar que esto no se corresponde con los datos experimentales disponibles, realizados en el pasado en cenizas de pirita, puesto que, siendo un producto de naturaleza mineral y cristalina, su estructura, así como numerosos factores ambientales (pH, dureza del agua, etc.) afectan a la biodisponibilidad del arsénico en la mezcla y por tanto a su toxicidad.

Estudios realizados en el pasado sobre estas cenizas, incluidos en un informe de EMGRISA, fechado Abril de 1997, y en un posterior informe de INERCO, fechado en septiembre de 2003 (Ref: IN/ES-03/0270-001/02), proporcionan los siguientes datos sobre cenizas de pirita que, según información aportada por el cliente, se corresponden con las valoradas en el presente estudio:

- Toxicidad aguda vía oral en rata (B1 - RD363/95) - DL50 > 2000 mg/kg - no clasificable en cuanto a su toxicidad aguda
- Irritación / Corrosión dérmica en conejo - (B3 - RD363/95) - no clasificable como irritante
- Estudio de mutagenicidad en Salmonella (método B14 RD 363/95) - No mutagénico en extracto acuoso.

- Contenido en As en lixiviado EP = 0.31 mg/L (aunque se detectaron niveles más elevados de otros metales como cobre: 17.3 mg/L, el cinc: 48 mg/L, el hierro: 10.0 mg/L y el plomo: 2.4 mg/L).

Fuentes citadas en el estudio realizado por INERCO indican una composición de las cenizas de pirita de acuerdo con los siguientes intervalos:

Componente	% (p)
Hierro (Fe)	55 - 59
Zinc (Zn)	0,8 - 3,8
Plomo (Pb)	0,8 - 1,2
Cobre (Cu)	0,4 - 0,7
Aluminio (Al)	0,3 - 0,6
Arsénico (As)	0,2 - 0,6
Cadmio (Cd)	35 - 250 ppm
Cromo (Cr)	10 - 90 ppm
Níquel (Ni)	10 - 65 ppm
Mercurio (Hg)	0,5 - 40 ppm

- Los estudios de ecotoxicidad realizados en mayo de 2003 sobre peces y algas según métodos descritos en el anexo V (C) del RD 363/95 indican valores de toxicidad en ambos casos superiores a los 100 mg/L.

Según estos datos experimentales, las cenizas de pirita no se clasificarían en cuanto a su toxicidad aguda ni en cuanto a su peligrosidad para el medio ambiente, dado que según el artículo 7.2 del RD 255/2003 sobre preparados peligrosos:

*"Cuando se establezca una propiedad ecotoxicológica mediante los métodos a que se refiere el apartado 1.b) de este artículo, con el fin de obtener nuevos datos, el ensayo se llevará a cabo según el Real Decreto 822/1993, de 28 de mayo y el Real Decreto 223/1988, de 14 de marzo. Cuando se hayan comprobado peligros para el medio ambiente según los dos procedimientos antes citados, para clasificar el preparado se empleará el resultado de los métodos contemplados en el apartado 1.b) de este artículo."*

Según esto, las estimaciones de la toxicidad para los organismos acuáticos realizada tanto a través de un método de cálculo en función de la toxicidad prevista de sus constituyentes individuales, se ven superados por los resultados obtenidos aplicando en método de ensayo oficial sobre la propia mezcla (como ha sido el caso).



Por otra parte artículo 6.2. del nuevo reglamento CE 1272/2008 expresa la misma consideración:

*A reserva de lo dispuesto en los apartados 3 y 4, cuando se disponga de la información mencionada en el apartado 1 para la propia mezcla, y el fabricante, importador o usuario intermedio determine que tal información es adecuada, fiable y, en su caso, científicamente válida, dicho fabricante, importador o usuario intermedio la usará a efectos de la evaluación con arreglo al capítulo 2 del presente título.*

Asimismo, el mencionado reglamento también indica que:

*Los ensayos que se lleven a cabo a efectos del presente Reglamento se realizarán con la sustancia o la mezcla en la forma o formas o en el estado o estados físicos en que la sustancia o mezcla se comercializa y en que cabe razonablemente esperar que se use.*

Por tanto consideramos que queda en principio debidamente justificado que los resultados de los ensayos realizados sobre la mezcla, en la forma en que se usa, superan a la clasificación que, a efectos de sus peligros agudos que para la salud humana y para el medio ambiente acuático, pueda tener la misma mezcla en función de la aplicación del método de cálculo convencional.

Cabe matizar a este respecto que, en lo que se refiere a la valoración de los peligros para el medio ambiente, la Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA) ha publicado con fecha 25/08/2009 una Guía de interpretación del Reglamento CLP (*Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures*), en cuyo anexo IV se proporcionan indicaciones y una estrategia basada en ensayos de disolución / transformación, tanto de screening como completos, en los que, a efectos clasificatorios se valora la concentración de los iones metálicos solubles a lo largo de un intervalo de pHs, siendo esta la mejor opción legal a futuro, en combinación con datos ecotoxicológicos, para determinar la clasificación ambiental de esta mezcla compleja (o sustancias UVCB).

### **Carcinogénesis**

Existen amplias evidencias de que la exposición inhalatoria a los óxidos de arsénico causa cáncer de pulmón en humanos, derivadas fundamentalmente de estudios epidemiológicos en trabajadores expuestos en fundiciones de cobre. Esto también ha podido ser demostrado para las sales del ácido arsénico. La relación entre la exposición a algunos compuestos de arsénico por vía oral también ha podido ser demostrada en humanos, especialmente en lo relativo al cáncer de vejiga ligado a la ingestión de agua contaminada por arsénico. Algunas revisiones recientes de la carcinogénesis de los compuestos del arsénico incluyen el Perfil Toxicológico para el arsénico inorgánico, publicado por:

ATSDR Norteamericana (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/to2.html#bookmark03>)



---

OMS-IARC (<http://monographs.iarc.fr/ENC/Monographs/vol84/moncB4-6.pdf>)

Como se ha indicado en la tabla del apartado anterior, la legislación europea de sustancias ha incorporado esto clasificando a trióxido y al pentaóxido de arsénico como cancerígenos, así como a las sales del ácido arsénico, clasificándolos como Cancerígenos de Categoría 1 y asignándoles a todos ellos la frase de riesgo R45.

Igualmente, el nuevo reglamento CE 1272/2008 mantiene esta clasificación, que pasa a denominarse Cancerígeno de Categoría 1<sup>a</sup>, recibiendo todos los compuestos indicados la indicación de peligro H350 "Puede causar cáncer ...". Tanto la directiva anterior (transpuesta a España mediante RD 255/2003) como el nuevo reglamento CLP establecen como límite genérico para los cancerígenos de categoría 1 (ahora 1A), el valor umbral del 0.1%, por lo que, de acuerdo con el valor estimado del 0.28% de sales del ácido arsénico estimado en las cenizas de pirita, llevaría a la clasificación de estas como cancerígenas de Categoría 1 y R45 según RD 255/2003 y como Cancerígenos de Categoría 1<sup>a</sup> y H350 según el nuevo reglamento CE 1272/2008.

Aunque que la variabilidad en la distribución del arsénico en las partículas de la pirita, así como la incertidumbre en la valoración de la sal concreta de ácido arsénico de que se trate, pueda hacer oscilar la concentración entre distintas alicuotas por debajo del 0.1% en determinados estudios analíticos, parece demostrado que la probabilidad de superar el umbral del 0.1% de cancerígenos es muy elevada, por lo que en aplicación del principio de precaución, se considera adecuada su clasificación genérica como mezcla cancerígena de categoría 1.



OLIGO. S.A.

## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios analíticos realizados sobre diversas submuestras de una muestra de cenizas de pirita, remitida a los laboratorios de GRUPO INTERLAB, por OLIGO. S.A., se puede concluir que estas están constituidas esencialmente por óxidos de hierro, con impurezas relevantes de arsénico. Estas impurezas de arsénico se encuentran mayoritariamente en forma de un arseniuro mixto de calcio y cobre y, en menor medida, por compuestos que no han podido ser determinados con precisión, pero que se corresponden con sales del ácido arsénico. La concentración de estas sales se han estimado en un 0,28% en peso que, si bien pueden ofrecer una considerable variabilidad en concentración en función de la muestra analizada, presentan una elevada probabilidad de superar sistemáticamente el valor del 0,1% establecido como límite para la presencia de cancerígenos de categoría 1 en mezclas.

En atención a lo anterior, se considera apropiada la clasificación de la muestra de cenizas de pirita estudiada como cancerígenas de categoría 1, debiéndosele asignar la frase R45, sin perjuicio de las informaciones adicionales que los estudios, actualmente en curso, de otras 4 muestras de cenizas de origen similar, puedan aportar.

Madrid, 23 de octubre de 2009

Fdo. Enrique Garcia John  
Toxicólogo Registrado EUROTOX  
Gerente Dpto. de Riesgos Químicos

*El contenido del presente informe no podrá ser reproducido parcialmente sin la autorización por escrito de GRUPO INTERLAB, S.A.*

