373L0405

17. 12. 73 Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L 347/53

DIRECTIVA DEL CONSEJO

de 22 de noviembre de 1973

referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos aniónicos

(73/405/CEE)

EL CONSEJO DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea y, en particular, su artículo 100,

Vista la Directiva del Consejo, de 22 de noviembre de 1973, referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los detergentes (1) y, en particular, su artículo 4,

Vista la propuesta de la Comisión,

Visto el dictamen del Parlamento Europeo (2),

Visto el dictamen del Comité económico y social (3),

Considerando que, para que los Estados miembros puedan determinar los índices de biodegradabilidad de los tensioactivos aniónicos, parece acertado remitirse a los métodos de control ya utilizados con este fin en varios Estados miembros; que, no obstante, en caso de impugnación, sería necesario que el control de la biodegradabilidad se efectuase según un método de referencia común;

Considerando que tal y como está previsto en el artículo 4 de la Directiva de 22 de noviembre de 1973, deben fijarse los márgenes de tolerancia adecuados en la determinación del índice de biodegradabilidad con el fin de evitar que las inexactitudes de los métodos de control pudieran conducir a decisiones de rechazo del producto, con las consiguientes repercusiones económicas; que sólo podrá adoptarse una decisión de rechazo cuando el análisis indique un índice de biodegradabilidad inferior al 80%,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

La presente Directiva se refiere a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos aniónicos.

Artículo 2

De conformidad con lo dispuesto en el artículo 4 de la Directiva de 22 de noviembre de 1973, y teniendo en cuenta las inexactitudes propias de los métodos de control, los Estados miembros prohibirán la comercialización y uso en su territorio de un detergente si el índice de biodegradabilidad del mismo fuere inferior al 80% y hubiere sido determinado mediante un único análisis y según uno de los métodos siguientes:

— método vigente en Francia, aprobado por el Decreto de 11 de diciembre de 1970, publicado en el *Boletín Oficial de la República Francesa*, nº 3 de 5 de enero de 1971, y la Norma Experimental T 73-260 de febrero de 1971, editada por la Asociación Francesa de Normalización (AFNOR),

— método vigente en la República Federal Alemana, aprobado por el «Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln» de 1 de diciembre de 1962, publicado en el *Bundesgesetzblatt* 1962, parte 1, p. 698,

— método de la OCDE publicado en el informe técnico de la OCDE, de 19 de diciembre de 1970, relativo a la «determinación de la biodegradabilidad de los tensioactivos sintéticos aniónicos».

Artículo 3

En el marco del procedimiento definido en el párrafo 2, artículo 5 de la Directiva de 22 de noviembre de 1973, el dictamen del laboratorio se emitirá, en lo que respecta a los

(1) DO nº L 347 de 17. 12. 1973, p. 51.
(2) DO nº C 10 de 5. 2. 1972, p. 29.
(3) DO nº C 89 de 23. 8. 1972, p. 13.

tensioactivos aniónicos, sobre la base del método de referencia consistente en la «prueba de confirmación» del método de la OCDE descrito en el Anexo a la presente Directiva.

Artículo 4

1. Los Estados miembros aplicarán, en un plazo de diez y ocho meses a partir de su notificación, las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir a la presente Directiva e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

2. Los Estados miembros comunicarán a la Comisión el texto de las disposiciones básicas de Derecho interno que adopten en el ámbito regulado por la presente Directiva.

Artículo 5

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 22 de noviembre de 1977.

Por el Consejo

El Presidente

J. KAMPMANN

ANEXO

DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LOS TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS

MÉTODO DE REFERENCIA

CAPÍTULO I

1.1. **Equipo necesario**

El método de medida se basará en el empleo de una pequeña planta de lodos activados, cuyo esquema básico se representa en la figura 1 y, de forma más detallada, en la figura 2.

El equipo estará compuesto por un recipiente A para almacenar las aguas residuales sintéticas, una bomba dosificadora B, una cuba de aireación C, un decantador D, una bomba de aire comprimido E para reciclar el lodo activado, y un recipiente F para recoger el efluente tratado.

Los recipientes A y F deberán ser de vidrio o de una materia plástica transparente apropiada, y de una capacidad de 24 litros, como mínimo. La Bomba B deberá asegurar un flujo constante de agua residual sintética hacia la cuba de aireación que, durante una operación normal, deberá contener unos 3 litros de mezcla. En el vértice del cono inferior de la cuba C se suspenderá un difusor de vidrio fritado G para la aireación.

La cantidad de aire inyectado a través del dispositivo de aireación se controlará con un medidor de flujos.

1.2. **Agua residual sintética**

Para efectuar este ensayo se utilizará agua residual sintética, preparando para ello 24 litros (volumen diario) de una solución que contenga, por cada litro de agua del grifo, las siguientes sustancias:

160 mg de peptona,
110 mg de extracto de carne,
30 mg de urea,
7 mg de cloruro sódico,
4 mg de cloruro de calcio 2 H_2O,
2 mg de sulfato de magnesio 7 H_2O y
20 ± 2 mg de substancia activa al azul de metileno (MBAS).

Se extraerá la MBAS del producto a ensayar por el método indicado en el Capítulo 2 (2.1.2). El agua residual sintética se preparará diariamente.

1.3. **Preparación de las muestras**

1.3.1. Los productos de base que contengan únicamente MBAS podrán examinarse en su estado original. El contenido en MBAS deberá determinarse con el fin de preparar la solución (M) utilizada para el ensayo.

1.3.2. Cuando se trata de fórmulas, se procederá a la determinación del contenido en MBAS y en jabón. Se procederá a una extracción alcohólica en las siguientes condiciones:

1.3.2.1. Extracción con isopropanol si el contenido en jabón es inferior al de MBAS. (Ver capítulo 2).

1.3.2.2. Extracción con isopropanol y eliminación del jabón si la muestra contiene más jabón que MBAS. (Ver capítulo 2).

Los extractos se desecarán, procediéndose a determinar su contenido en MBAS en vistas a preparar las soluciones (M).

1.4. **Funcionamiento de la instalación**

En primer lugar se llenarán la cuba de ventilación C y el decantador D con el agua residual sintética. El decantador D deberá fijarse a la altura precisa para que el volumen contenido en la cuba de aireación C sea de 3 litros. Seguidamente se pondrán en funcionamiento el dispositivo de admisión de aire, la bomba de aire comprimido E y el dosificador B. El agua residual sintética deberá pasar a través de la cuba de aireación C a razón de un litro por hora, resultando un tiempo medio de retención de unas 3 horas.

Se deberá regular el ritmo de aireación de manera que el contenido de la cuba C esté constantemente en suspensión y que el contenido en oxígeno disuelto sea como mínimo de 2 mg por litro. Se impedirá la formación de espuma por medios adecuados; no obstante, no se utilizarán antiespumantes que tengan una acción inhibitoria sobre el lodo activado o que contengan MBAS. La bomba E deberá ser regulada de manera que en la cuba de ventilación C se produzca un reciclaje continuo y regular del lodo activado salido del decantador. El lodo que se haya acumulado en la parte superior de la cuba de ventilación C, en el fondo del decantador D, o en el circuito de circulación deberá ponerse de nuevo en circulación, al menos una vez al día, mediante un escobillón o cualquier otro medio apropiado. Cuando el lodo deje de sedimentar, podrá aumentarse la densidad mediante la aportación, repetida si fuera necesario, de dosis de 2 ml de una solución al 5% de cloruro férrico.

El efluente del decantador D recogido en el colector F permanecerá en el mismo durante 24 horas, transcurridas las cuales, y, previa homogeneización de la mezcla, se tomará una muestra. Una vez efectuadas estas operaciónes, se limpiará cuidadosamente el colector F.

1.5. **Control del dispositivo de medida**

El contenido en MBAS (en mg/litro) del agua residual sintética deberá determinarse inmediatamente antes de su uso.

El contenido en MBAS (en/litro) del efluente retenido durante 24 horas en el colector F se determinará utilizando el mismo método de análisis, inmediatamente después de efectuar la toma. La concentración se determinará con un aproximación de 0,1 mg MBAS/1.

Para comprobar la eficiencia del proceso, se medirá, al menos dos veces por semana, la demanda química de oxígeno (DQO) del agua residual sintética almacenada en la cuba A, así como la de los efluentes acumulados en el colector F. La DQO se determinará después de filtración. La disminución de la DQO se expresará en %.

La disminución de la DQO se estabilizará cuando la degradación diaria de la MBAS se más o menos regular, es decir, al final del período inicial indicado en la figura 3.

El contenido en materias secas del lodo activado contenido en la cuba de aireación deberá determinarse dos veces por semana (en g/litro). Si éste sobrepasase los 2,5 g/litro, se eliminará el exceso de lodo activado. El ensayo se efectuará a la temperatura ambiente. Esta temperatura deberá ser regular y nunca podrá descender por debajo de 18 °C, ni rebasar los 30 °C.

1.6. **Cálculo de la biodegradabilidad**

El porcentaje de degradación de las MBAS deberá calcularse diariamente a partir del contenido en MBAS (expresado en mg/litro) del agua residual sintética y del efluente correspondiente recogido en el colector F.

Los valores de degradación obtenidos se representarán gráficamente, según se indica en la figura 3 (nota 1.7.2).

Para calcular la biodegradabilidad de la MBAS se hallará la media aritmética de los valores obtenidos en el transcurso de los ventiún días siguientes el período inicial, plazo durante el cual la degradación tendrá que haber sido regular y la planta haber funcionado sin ninguna perturbación. La duración del período inicial de adaptación no sobrepasará, en ningún caso, las seis semanas.

1.7. **Notas**

1.7.1. En algunas legislaciones se hace intervenir en el cálculo de la biodegradabilidad, el contenido en jabón.

1.7.2. En algunos casos se podrá disminuir la frecuencia de las tomas reduciéndola a un muestra cada dos o tres días. Sin embargo, para hallar la media se utilizarán, com mínimo, los resultados de catorce tomas diarias distribuidas, a lo largo del período de 21 días que se menciona en el párrafo 1.6.

CAPÍTULO 2

TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LOS PRODUCTOS SOMETIDOS A EXAMEN

2.1. Extracción alcohólica

El objetivo de la extracción será eliminar de los productos comerciales los componentes insolubles e inorgánicos que pudiesen perturbar el ensayo de degradación.

Tan necesaria como la eliminación cuantitativa es la transferencia cuantitativa al extracto de las substancias activas de lavado. Por lo tanto se concentrarán en el extracto al menos un 90% de las substancias presentes en el producto examinado que reaccionen al azul de metileno.

Podrán utilizarse dos métodos para la extracción alcohólica: el del etanol y el del isopropanol. El primero convendrá especialmente cuando se trate de extraer cantidades importantes, como en el caso de la prueba de confirmación.

2.1.1. *Extracción con etanol*

2.1.1.1. Preparación de la muestra

(i) Productos en polvo:

Preparar una muestra representativa de 250 gramos aproximadamente, bien por el método de cuarteo o de acuerdo con la Norma ISO nº 607.

Pulverizar esta muestra en un molinillo doméstico rotativo hasta que el polvo obtenido no contenga particulas de más de 200 micras.

Mezclar bien el polvo y transferirlo a un recipiente adecuado.

(ii) Productos líquidos:

Pesar, con una aproximación de 0,1 g, alrededor de 40 gramos de producto previamente homogeneizado. Colocarlos en un matraz como el descrito en 2.1.1.2 (iii).

Añadir 50 ml de etanol — 2.1.1.2 (ii) —. Evaporar a sequedad al baño maría, eliminando los productos volátiles por vacío hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no supere los 0,01 g. Cualquier balanza con una precisión de 0,01 g será adecuada.

2.1.1.2. Preparación de la solución etanólica de base

(i) Fundamento:

Extracción con etanol de una cantidad de producto suficiente para poder determinar el contenido en jabón y en otros aniónicos, así como el ensayo biológico.

(ii) Reactivo: Etanol 95—96%.

(iii) Material:

El material habitual de un laboratorio, especialmente:

Un matraz esférico de fondo redondo de un litro de capacidad cuello corto y esmerilado hembra CN 29/31,

Un condensator vertical de 400 mm con esmerilado macho CN 29/32,

Un filtro de vidrio fritado de 10—20 micras de porosidad,

Un matraz aforado de 1 l.

2.1.1.3. Procedimiento

Poner un peso conocido E (por ejemplo 40 ± 1 g) de producto — 2.1.1.1 (i) — en el matraz de 1 litro o usar el matraz que contiene el extracto seco preparado tal y como se describe en 2.1.1.1 (ii).

Añadir 500 ml de etanol — 2.1.1.2 (ii) —, conectar el condensador y mantenerlo a reflujo durante 15 minutos. Decantar entonces la capa líquida y filtrarla en caliente a través del filtro mediante succión. Repetir la operación dos veces con el residuo que queda en el matraz, usando 200 ml de etanol cada vez. Recoger los extractos y los lavados del filtro cuantitativamente en el matraz aforado, completar el volumen hasta 1 l con etanol y mezclarlo bien.

2.1.2. *Extracción con isopropanol*

Según el contenido en MBAS del producto comercial calcular la cantidad necesaria para obtener un extracto de 50 g aproximadamente, suficiente para dos pruebas de confirmación.

2.1.2.1. Material :

Según sea la escala de la operación:
Recipientes, de 3 a 25 litros de capacidad, por ejemplo, de cuello largo o recipientes esmaltados.
Agitadores de alta velocidad de rotación del tipo cesta o bola.
Filtros de succión (Büchner), de hasta 30 cm de diámetro.
Matraces para vacío, de hasta 20 l de capacidad.
Embudos de decantación, de hasta 20 l de capacidad.
Matraces de destilación, de hasta 10 l de capacidad.
Cápsulas de porcelana, de 20 cm de diámetro aproximadamente.
Equipo de destilación, refrigerantes, baño maría.

2.1.2.2. Reactivos

Agua destilada o desmineralizada.
Isopropanol puro.
Carbonato potásico (K_2CO_3), químicamente puro.
Hidróxido potásico (KOH), solución al 10%.
Sulfito sódico (Na_2SO_3), puro anhidro.

2.1.2.3. Procedimiento

(i) Tratamiento preliminar

Productos sólidos: se disolverán en agua destilada — 2.1.2.3 (i) — hasta la obtención de una pasta fina con el fin de romper todas las partículas (agitar durante 10 minutos). Por cada 100 g de agua utilizada, añadir 60 g de carbonato de potasio y agitar (10 minutos) hasta que se disuelva.

Productos líquidos o pastosos: se tratarán, esencialmente, de la misma manera que los sólidos. La fracción líquida perdida en el secado al baño maría, determinada en un ensayo previo con 10 g de producto aproximadamente, debe ser considerada como el contenido en agua, incluso cuando hubieren disolventes orgánicos volátiles todavía presentes. La cantidad de carbonato potásico a añadir, dependerá del contenido en agua determinado de la forma expuesta anteriormente.

Soluciones o supensiones ácidas: deberán neutralizarse con una solución al 10% de hidróxido de potasio antes de añadirle el carbonate potásico.

Productos conteniendo liberadores de cloro: se reducirán añadiendo sulfito sódico a la solución o suspensión acuosa, antes de la neutralización. Un ligero exceso de sulfito sódico no es perjudicial.

(ii) Extracción

Se añadira el isopropanol agitando la mezcla durante 30 minutos y, seguidamente, se filtrará por succión. Se lavará varias veces el residuo restante en el Büchner con pequeñas cantidades de isopropanol. El filtrado, que en todo caso debe separarse en dos capas en el matraz de vacío, se trasladará a un embudo de decantación y se enjuagará con isopropanol. La capa inferior acuosa se separará y eliminará. La capa superior alcohólica se filtrará mediante filtro plegado y se pasará a un matraz de destilación. Se procederá entonces a destilar el isopropanol — 2.1.2.4 (iii) — lo más completamente posible en un baño maría. El residuo de la destilación se trasladará cuantitativamente a una cápsula de porcelana enjuagándolo con isopropanol. El contenido de la cápsula se concentrará al baño maría agitándolo frecuentemente. Se proseguirá la concentración hasta que dos pesadas sucesivas realizadas con una hora de intervalo difieran en menos de 10 g. Se disolverá el extracto en agua en el baño maría a se determinará el contenido en MBAS de la solución aplicando la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{g MBAS en la solución de extracto}}{\text{g MBAS en el producto comercializado}} \times 100 = \% \text{ MBAS rendimiento de la extracción}$$

2.1.2.4. Observaciones

Cuando se realice la extracción se habrá que tener presente:

(i) La diversidad de los productos comerciales de limpieza es tal que no es posible especificar las proporciones relativas de agua e isopropanol a usar en el ensayo de un producto determinado, ya que las mismas varían de un caso a otro. Sin embargo, la experiencia demuestra que las cantidades requeridas se encuentran dentro de las siguientes proporciones:

Producto comercial (partes en peso)		Agua (partes en volumen		Isoproponal (partes en volumen)
1	:	0,5 — 2	:	1 — 2,5

No obstante, en principio, no hay límites *superiores* para el agua y el isopropanol.

Cuanto más tienda el producto a aglomerarse en la suspensión, má agua se necesitará. Hay que añadir agua hasta que no quede sedimento en el fondo durante la agitación.

El volumen de isopropanol usado en la práctica, dependerá de la cantidad de producto comercial a extraer, debiendo cumplirse, como mínimo:

Producto comercial/Isopropanol = 1:1

Se requerirá un volumen mayor de isopropanol cuando el contenido de MBAS del producto comercial sobrepase con amplitud el 10% o cuando al agitar hubiere una rápida separación entre las fases isopropanol y acuosa.

(ii) La fas acuosa tiene que estar saturada de carbonato potásico, no siendo perjudicial un ligero exceso. Si la concentración de carbonato potásico es muy pequeña, entonces, o bien las capas no se separarán, o bien la fase de isopropanol resultará muy acuosa, lo cual perturbará, en ambos casos, el proceso de extracción.

(iii) Como el destilado de isopropanol contiene agua, deberá saturarse con carbonato potásico, despreciándose entonces la capa inferior que se hubiere separado. El isopropanol que queda podrá usarse en une nueva extracción. Los destilados que se obtengan cuando se ensayen productos líquidos comericales deberán ser rechazados ya que podrían contener otros disolventes.

2.2. **Separación del jabón en la extracción con isopropanol**

El ensayo de biodegradabilidad de un detergente comercial puede ser distorsionado incluso cuando se utiliza el extracto con isopropanol. Las curvas de degradación de un producto fácilmente degradable puede parecerse, a veces, a la de un producto poco degradable, como el TBS. Por lo tanto, antes de proceder a los ensayos de biodegradabilidad, es necesario eliminar del extracto de isopropanol la mayor parte posible de jabón para evitar posibles interferencias.

El objeto de la anterior puntualización es el de asegurar la separación de cantidades grandes de jabón del extracto de isopropanol, mediante un método de laboratorio. El extracto obtenido se usará únicamente para el ensayo de biodegradabilidad y no deberá usarse para otras determinaciones o separaciones analíticas.

2.2.1. *Fundamento*

Se disolverá una cantidad suficiente del extracto de isopropanol en metanol para que contenga, al menos, 25 g de MBAS. La disolución se acidificará con ácido clorhídrico para liberar los ácidos grasos del jabón. Después de la adición de agua en la proporción 80:20 (mentanol/agua), se extraerán los ácidos grasos con éter de petróleo (exano) y se desechará el extracto obtenido. La fase metanol-agua se alcalinizará de nuevo y se evaporará a sequedad.

El residuo seco se usará directamente en el ensayo de biodegradación, una vez que se hubiere determinado su contenido en MBAS.

2.2.2. *Procedimiento*

Utilizando un matraz cónico (Erlenmeyer) de 2 l se disolverá, en aproximadamente 100 ml de metanol, una cantidad del producto extraido con isopropanol que contenga como mínimo 30 g de MBAS, calentando suavemente. Después de añadir un total de 800 ml de metanol, se añadirán de 5 a 10 gotas de una solución al 0,04% de azul de bromofenol y valorar a pH 3 (coloración amarilla) mediante ácido clorhídrico 2 N (solución de azul de bromofenol: 0,4 g de azul de bromofenol disueltos en 200 ml de etanol del 96% y completado a 1 l con agua destilada). Teniendo en cuenta el volumen de ácido clorhídrico añadido, completar hasta un total de 1 l con agua destilad.

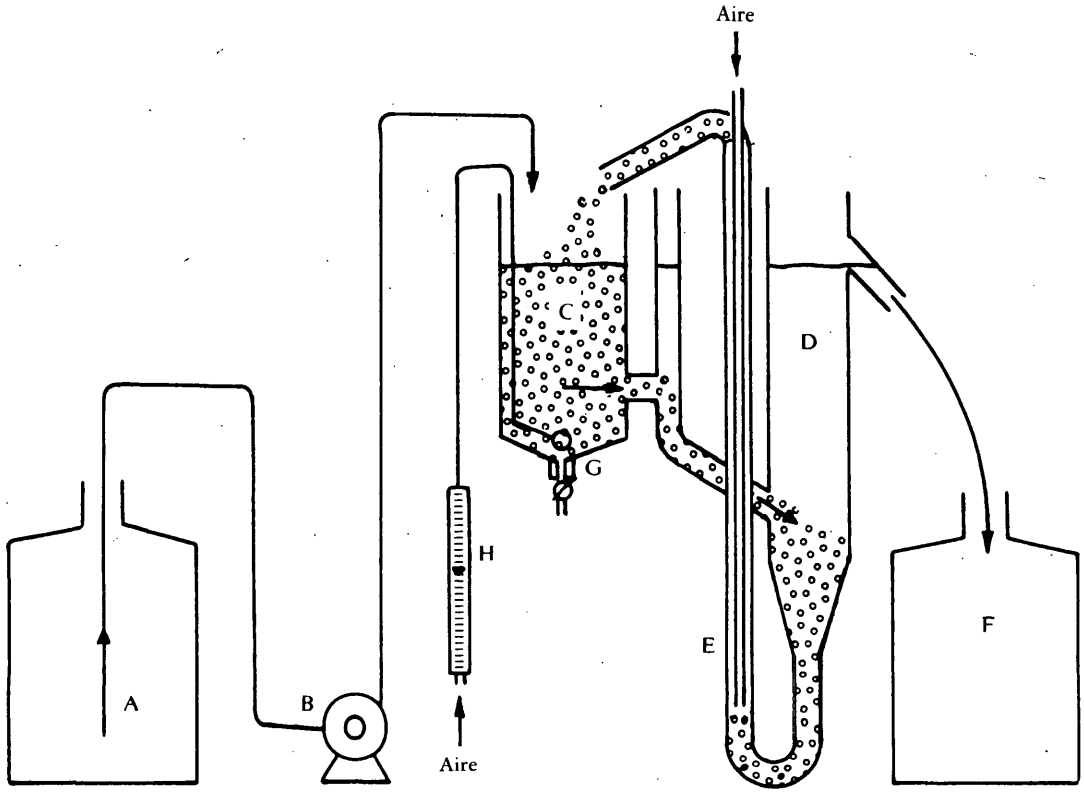
Para extraer los ácidos grasos, se agitará una vez la solución con 300 ml y dos con 200 ml de n-hexano en un embudo de decantación de tamaño apropiado. Si fuera necesario, la separación podrá llevarse a cabo en varios embudos pequeñnos.

Si aparecen capas intermedias turbias, éstas se deberán unir a la fase inferior en las dos primeras extracciones y a la fase superior en la última extracción. Si el volumen de disolvente no es suficiente para disolver y extraer grandes contenidos de jabón, podrán utilizarse los múltiplos correspondientes.

Se recogerán las fracciones de n-hexano y se lavarán con 200 ml de una mezcla de metanol-agua (en la proporción de 80:20). Las capas turbias intermedias se retendrán en la fase de n-hexano y se desecharán.

Se recogerán las fracciones metanol-agua y valorarán a pH 9 mediante una solución de hidróxido sódico 1 N en presencia de fenolftaleina. Se concentrará la solución en el baño maría hasta que se haya evaporado el metanol y se redisolverá el extracto en agua en el baño maría. El contenido en MBAS de esta solución se podrá determinar entonces según el método descrito anteriormente.

Figura 1



A. Recipiente de almacenamiento inicial
B. Bomba dosificadora
C. Cuba de aireación (capacidad 3 l)
D. Decantador
E. Bomba de Aire comprimido
F. Colector de efluente
G. Difusor (vidrio fritado)
H. Medidor de flujo de aire

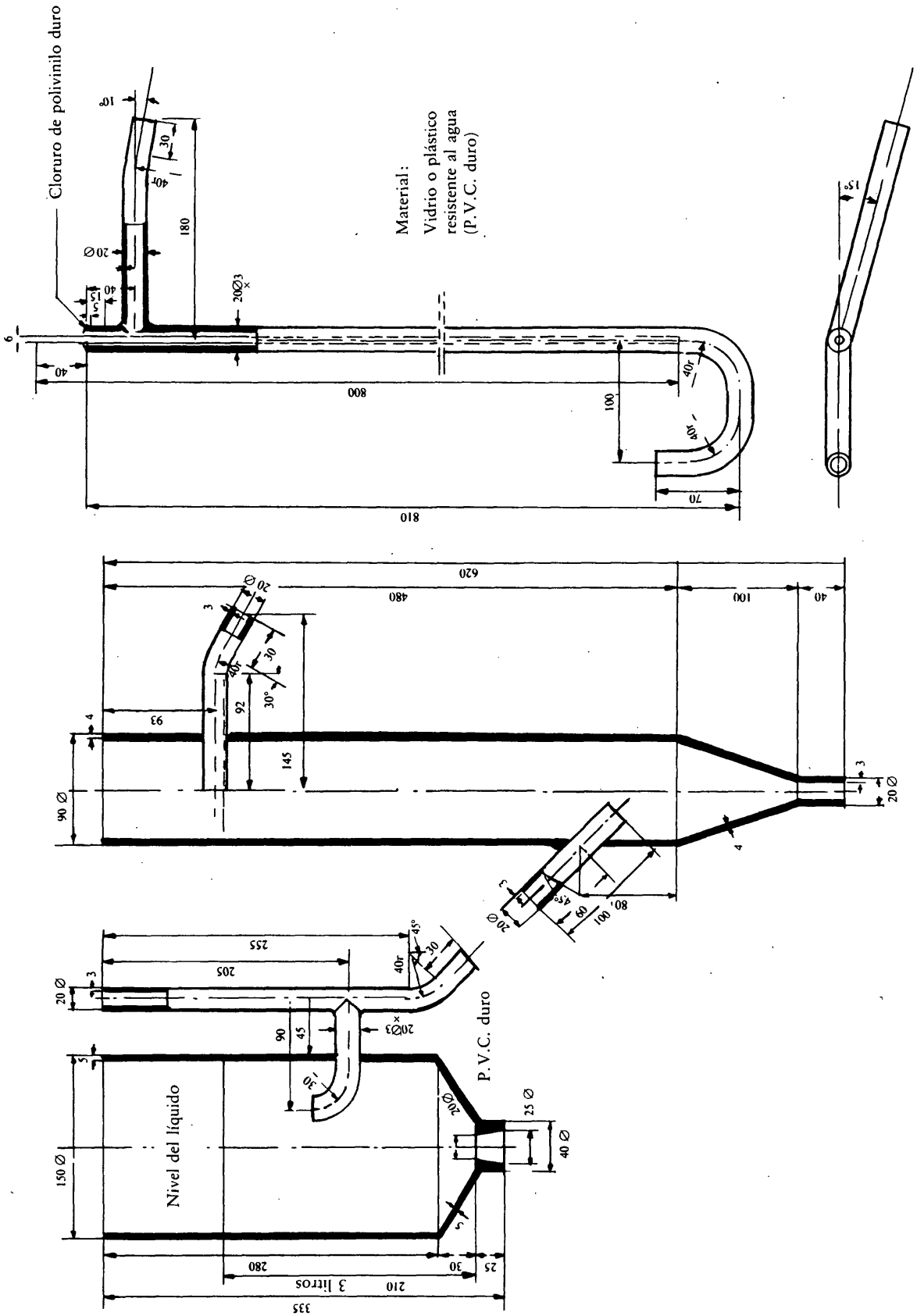

Cloruro de polivinilo duro
Material:
Vidrio o plástico resistente al agua (P.V.C. duro)
P.V.C. duro
Nivel del líquido
3 litros

Figura 2

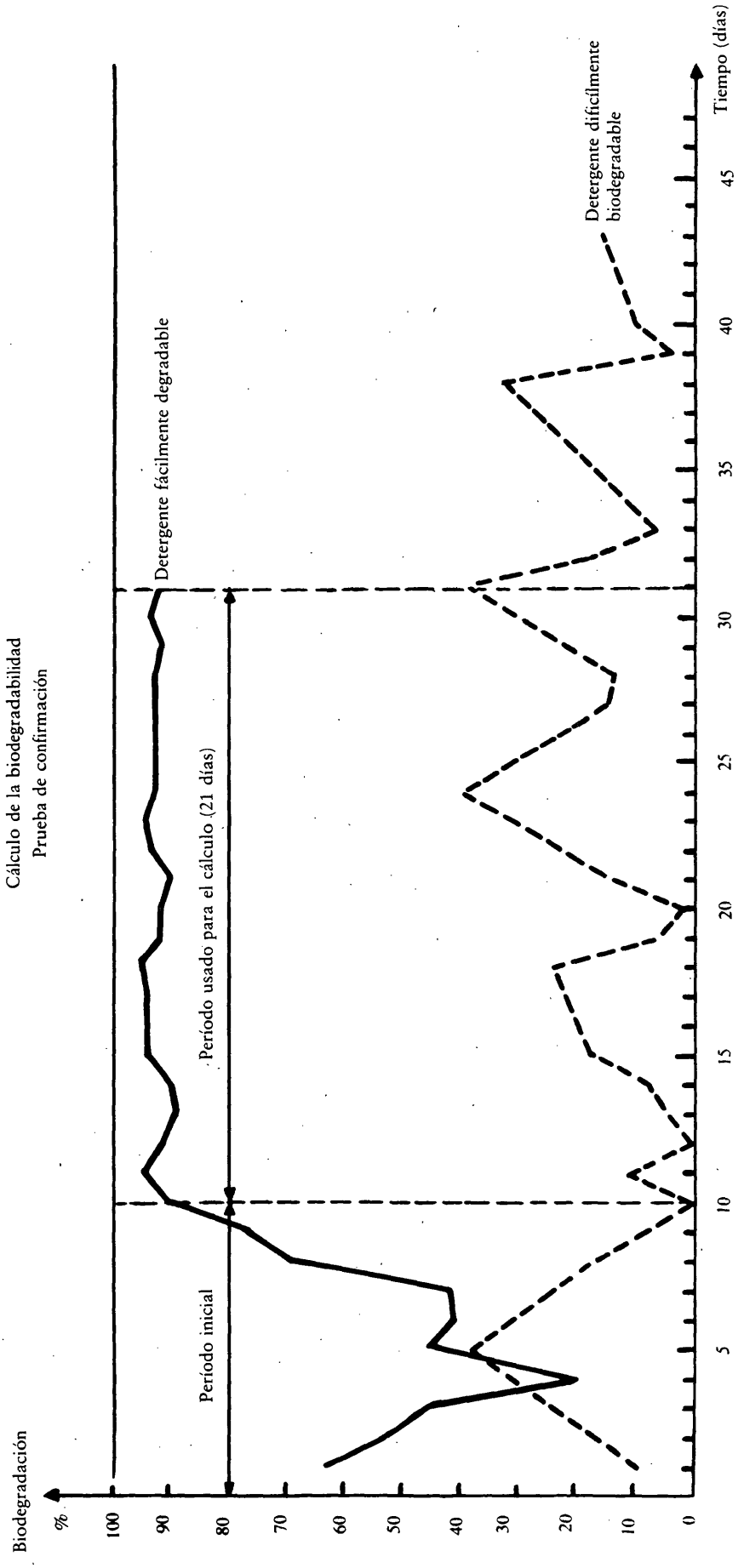


Figura 3
Cálculo de la biodegradabilidad
Prueba de confirmación