

382L0242

22. 4. 82

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

Nº L 109/1

DIRECTIVA DEL CONSEJO

de 31 de marzo de 1982

referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos no iónicos y por la que se modifica la Directiva 73/404/CEE

(82/242/CEE)

EL CONSEJO DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

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

Vista la propuesta de la Comisión ⁽¹⁾,

Visto el dictamen del Parlamento Europeo ⁽²⁾,

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

Considerando que los métodos de control en vigor en los Estados miembros, a pesar de que persigan los mismos fines, presentan divergencias y repercuten sobre el buen funcionamiento del mercado común;

Considerando que la Directiva 73/404/CEE del Consejo, de 22 de noviembre de 1973, referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los detergentes ⁽⁴⁾, prevé en su artículo 4 la adopción de directivas que definan los métodos de control así como los márgenes de tolerancia adecuados con el fin de poder comprobar el cumplimiento de las exigencias de dicha

Directiva; que la Directiva 73/405/CEE 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 ⁽⁵⁾, ha definido dichos métodos y tolerancias para los tensioactivos aniónicos;

Considerando que, para permitir a los Estados miembros determinar el índice de biodegradabilidad de los tensioactivos no iónicos, parece acertado remitirse a los métodos de control ya utilizados con este fin en varios Estados miembros; que, no obstante, en caso de controversia, sería necesario que el control de la biodegradabilidad se realizase según un método de referencia común;

Considerando que, en lo referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los detergentes, es conveniente, tal y como está previsto en el artículo 4 de la Directiva 73/404/CEE, fijar los márgenes de tolerancia adecuados en la determinación del índice de biodegradabilidad a fin de evitar que las inexactitudes de los métodos de control pudieran conducir a decisiones de rechazo que tendrían consecuencias económicas importantes; que sólo podrá adoptarse una decisión de rechazo si el resultado de uno de los métodos de análisis citados en el artículo 2 reflejase un índice de biodegradabilidad inferior a 80%;

⁽¹⁾ DO nº C 104 de 28. 4. 1980, p. 112.

⁽²⁾ DO nº C 197 de 4. 8. 1980, p. 66.

⁽³⁾ DO nº C 310 de 30. 11. 1981, p. 7.

⁽⁴⁾ DO nº L 347 de 17. 12. 1973, p. 51.

⁽⁵⁾ DO nº L 347 de 17. 12. 1973, p. 53.

Considerando que pequeñas cantidades de algunos tensioactivos no iónicos con un índice de biodegradabilidad poco elevado tienen que utilizarse, por ahora, para determinados fines por razones técnicas y para evitar otros efectos perjudiciales para la salud y el medio ambiente; que, no obstante, será necesario tener la oportunidad de revisar la utilización de dichos tensioactivos de bajo índice de biodegradabilidad a la luz de los progresos técnicos;

Considerando que el progreso de la técnica hace necesaria una rápida adaptación de las disposiciones técnicas definidas por las directivas relativas a los detergentes; que, para facilitar la adopción de las medidas necesarias a tal fin, es preciso establecer un procedimiento que permita una colaboración estrecha entre los Estados miembros y la Comisión en el marco de un Comité para la adaptación al progreso técnico de las directivas relativas a la eliminación de los obstáculos técnicos a los intercambios en el sector de los detergentes,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

La presente Directiva se referirá a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos no iónicos presentes en los detergentes definidos en el artículo 1 de la Directiva 73/404/CEE.

Artículo 2

De conformidad con las disposiciones del artículo 4 de la Directiva 73/404/CEE, los Estados miembros prohibirán la comercialización y uso en su territorio de un detergente si el índice de biodegradabilidad de los tensioactivos no iónicos contenidos en el mismo fuere inferior al 80%, y hubiere sido determinado mediante alguno de los métodos siguientes:

- método OCDE, publicado en el informe técnico de la Organización de Cooperación y de Desarrollo Económicos del 11 de junio de 1976 «Propuesta de método para la determinación de la biodegradabilidad de los agentes tensioactivos utilizados en los detergentes sintéticos»,
- método en vigor en Alemania, establecido por la «Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nicht-ionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln», de 30 de enero de 1977, publicado en el *Bundesgesetzblatt* 1977, parte I, página 244, en la versión del Reglamento por lo que se modifica de dicho

Reglamento, de 18 de junio de 1980, publicado en el *Bundesgesetzblatt* 1980, parte I, página 706,

- método en vigor en Francia, aprobado por Decreto de 28 de diciembre de 1977 publicado en el *Journal officiel de la République française*, de 18 de enero de 1978, y la Norma Experimental T 73-270 de marzo 1974, editada por la Association française de normalisation (AFNOR),
- método en vigor en el Reino Unido con el nombre de «Porous Pot Test» y descrito en el informe técnico nº 70 (1978) del *Water Research Centre*.

Artículo 3

En el marco del procedimiento definido en el apartado 2, artículo 5 de la Directiva 73/404/CEE, el dictamen del laboratorio en lo referente a los tensioactivos no iónicos deberá basarse en el método de referencia (prueba de confirmación) descrito en el Anexo de la presente Directiva.

Artículo 4

Las modificaciones necesarias para adaptar el Anexo al progreso técnico se adoptarán de conformidad con el procedimiento del artículo 7 *ter* de la Directiva 73/404/CEE.

Artículo 5

Se incorporarán a la Directiva 73/404/CEE los artículos que figuran a continuación:

«Artículo 2 bis

1. Hasta el 31 de marzo de 1986:
 - a) los Estados miembros podrán permitir que los productos de adición de bajo poder espumante obtenidos por condensación de olefinas con productos tales como alcoholes, alquifenoles, glicoles, polioles, ácidos grasos, amidas o aminas utilizados en los productos para lavavajillas no cumplan las condiciones del primer párrafo del artículo 2;
 - b) las condiciones del primer párrafo del artículo 2 no se aplicarán a los éteres de alquilo y de alquilarilpoliglicoles bloqueados al final de la cadena y resistentes a los álcalis ni a las sustancias de los tipos contemplados en a), utilizados en los productos de limpieza destinados a las industrias alimenticias, a las industrias de bebidas y a las industrias metalúrgicas.
2. El apartado 1 no se aplicará a los tensioactivos no iónicos arriba mencionados que sean comercializados después del 30 de septiembre de 1983 salvo si dichos

agentes tuvieran un índice de biodegradabilidad más elevado que el de los productos existentes destinados al mismo uso.

3. El uso de los tensioactivos no iónicos que beneficien de una excepción temporal, mencionados en los apartados 1 y 2, no deberá, en condiciones normales de uso, perjudicar a la salud del hombre o de los animales.

Artículo 7 bis

1. Se establecerá un Comité para la adaptación al progreso técnico de las directivas relativas a la eliminación de los obstáculos técnicos a los intercambios en el sector de los detergentes, en lo sucesivo denominado «Comité», compuesto de representantes de los Estados miembros y presidido por un representante de la Comisión.

2. El Comité establecerá su propio reglamento interno.

Artículo 7 ter

1. En el caso de acudir al procedimiento definido en el presente artículo, el Comité será convocado por su presidente, por propia iniciativa, o a petición del representante de un Estado miembro.

2. El representante de la Comisión someterá al Comité un proyecto de las medidas que se deban tomar. El Comité emitirá su dictamen sobre dicho proyecto en un plazo que el presidente podrá fijar en función de la urgencia del asunto tratado. Se pronunciará por mayoría cualificada en el modo previsto en el apartado 2, artículo 148 del Tratado.

El presidente no tomará parte en la votación.

3. a) La Comisión adoptará las medidas previstas cuando sean conformes con el dictamen del Comité.
- b) Cuando las medidas previstas no concuerden con el dictamen del Comité, o en defecto de tal dictamen, la Comisión someterá sin tardar al Consejo una propuesta relativa a las medidas que se deban tomar. El Consejo decidirá por mayoría cualificada.

- c) Si, transcurrido el plazo de tres meses a partir de la presentación de la propuesta al Consejo, éste no hubiere decidido, la Comisión adoptará las medidas propuestas.

Artículo 7 quater

1. Según el procedimiento definido en el artículo 7 ter:

- las referencias a los métodos de control en las directivas contempladas en el artículo 4 serán, si fuese necesario, puestas al día o completadas por otras referencias a métodos de control establecidos en otros Estados miembros;
- los métodos de referencia (prueba de confirmación) que figuren en los anexos de las directivas contempladas en el artículo 4 se modificarán para adaptarlos al progreso técnico.

2. Dichas adaptaciones no podrán tener como efecto modificar en sentido negativo las exigencias de biodegradabilidad de los tensioactivos, ya estipuladas de conformidad con el artículo 4.»

Artículo 6

1. Los Estados miembros adoptarán en un plazo de dieciocho meses a partir de su notificación, las disposiciones necesarias para cumplir la presente Directiva e informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

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

Artículo 7

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 31 de marzo de 1982.

Por el Consejo

El Presidente

P. de KEERSMAEKER

ANEXO

DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LOS TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS

Método de referencia (prueba de confirmación)

CAPÍTULO I

1.1. Definición

A efectos de la presente Directiva, se considerarán tensioactivos no iónicos aquellos tensioactivos que, después de pasar por intercambiadores de iones catiónicos y aniónicos, se determinen como sustancia activa al bismuto (BIAS) según el método de análisis descrito en el Capítulo 3.

1.2. Equipo necesario

El método de medida se basa 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 apropiada y de una capacidad de 24 l, 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 l de mezcla. En el vértice del cono interior 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 flujo H.

1.3. Agua residual sintética

Para efectuar el presente ensayo se utilizará un agua residual sintética. Disolver en agua del grifo las siguientes sustancias. Por cada litro de agua:

- 160 mg de peptona,
- 110 mg de extracto de carne,
- 30 mg de urea [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$],
- 7 mg de cloruro sódico (NaCl),
- 4 mg de cloruro cálcico ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg de sulfato magnésico ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- 28 mg de monohidrógenofosfato potásico (K_2HPO_4),
- 10 ± 1 mg de BIAS.

El BIAS se extraerá del producto a ensayar por el método indicado en el Capítulo 2. El agua residual sintética deberá prepararse de nuevo cada día.

1.4. Preparación de las muestras

1.4.1. Los tensioactivos que no formen parte de un preparado podrán examinarse en su estado original. Para preparar el agua residual sintética se deberá determinar previamente el contenido en BIAS (1.3).

1.4.2. En el caso de formulaciones, se procederá a la determinación de los contenidos en BIAS, MBAS y en jabón. Se procederá a una extracción alcohólica y a una separación de BIAS (ver Capítulo 2). Para preparar el agua residual sintética se deberá determinar previamente el contenido en BIAS del extracto.

1.5. Funcionamiento de la instalación

En primer lugar, se llenará la cuba de aireación C y el decantador D con 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 l.

La inoculación se efectuará introduciendo 3 ml de un efluente secundario de buena calidad, recién extraído de una planta de tratamiento que trabaje principalmente con aguas residuales domésticas. El efluente deberá mantenerse bajo condiciones aerobias durante el periodo de tiempo comprendido entre el muestreo y su aplicación. Seguidamente se pondrán en funcionamiento el dispositivo de aireación G, la bomba de aire comprimido E y la bomba dosificadora B. El agua residual sintética deberá pasar a través de la cuba de aireación C a razón de 1 l por hora, lo cual equivale a un tiempo medio de retención de 3 horas.

Se regulará el ritmo de aireación de manera que el contenido de la cuba C se mantenga constantemente en suspensión y que el contenido en oxígeno disuelto sea, como mínimo, de 2 mg/l. Se deberá impedir la formación de espuma por medios apropiados. No obstante, no se utilizarán antiespumantes que tengan una acción inhibitoria sobre el lodo activado o que contengan BiAS. La bomba E se regulará de manera que en la cuba de aireación C el reciclaje del lodo activado procedente del decantador sea continuo y regular. El lodo que se hubiere acumulado en la parte superior de la cuba de aireación 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, se podrá favorecer la decantación mediante la aportación, repetida si fuere 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 operaciones se limpiará cuidadosamente el colector F.

1.6. Control de dispositivo de medida

Inmediatamente antes de usar el agua residual sintética, se determinará su contenido en BiAS (en mg/l).

El contenido en BiAS (en mg/l) del efluente retenido durante 24 horas en el colector F se determinará, utilizando el mismo método de análisis, inmediatamente después de la toma; si no se hicieren las muestras deberán preservarse, preferentemente por congelación. La concentración se determinará con una aproximación de 0,1 mg BiAS.

Para comprobar la eficiencia del proceso, se determinará, al menos dos veces por semana, la demanda química de oxígeno (DQO) o el carbono orgánico disuelto (COD) del efluente acumulado en el colector F, filtrado a través de fibra de vidrio, y del agua residual sintética filtrada almacenada en la cuba A, también después de filtrado.

La disminución en la DQO o en el COD se estabilizará cuando la biodegradación diaria del BiAS sea más o menos regular, es decir, al final del periodo inicial indicado en la figura 3.

El contenido en materias secas minerales del lodo activado de la cuba de aireación se determinará dos veces por semana (en g/l). Si sobrepasare 2,5 g/l, se eliminará el exceso de lodo activado.

El ensayo de biodegradación se efectuará a la temperatura ambiente; dicha temperatura deberá ser regular y mantenerse entre 292 y 297 K (19—24 C).

1.7. Cálculo de la biodegradabilidad

El porcentaje de biodegradación de BiAS se deberá calcular diariamente a partir del contenido en BiAS (expresado en mg/l) del agua residual sintética y del efluente correspondiente recogido en el colector F.

Los valores así obtenidos se representarán gráficamente, según se indica en la figura 3.

La biodegradabilidad del BiAS se calculará tomando la media aritmética de los valores obtenidos en el curso de los 21 días siguientes al periodo inicial, durante los cuales la biodegradación deberá haber sido regular y la planta deberá haber funcionado sin ninguna perturbación. La duración del periodo inicial de adaptación no será, en ningún caso, superior a seis semanas.

Los valores de biodegradación diarios se calcularán con una precisión de 0,1%, pero el resultado final se redondeará a números enteros.

En algunos casos, se podrá reducir al frecuencia del muestro pero, para calcular la media, se utilizarán, como mínimo, los resultados de 14 tomas, distribuidas a lo largo del periodo de 21 días que sigue al periodo inicial de adaptación.

CAPÍTULO 2

TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LOS PRODUCTOS A EXAMINAR

2.1. Notas preliminares

2.1.1. *Tratamiento de las muestras*

El tratamiento de los tensioactivos no iónicos y de los detergentes previo a la determinación de la biodegradabilidad por la prueba de confirmación, será el siguiente:

Productos	Tratamiento
Tensioactivos no iónicos	Ninguno
Detergentes	Extracción alcohólica seguida de la separación, por intercambio de iones, de los tensioactivos no iónicos.

El objetivo de la extracción alcohólica será eliminar de los productos comercializados los compuestos insolubles e inorgánicos que, en algunas circunstancias, podrían interferir en el ensayo de biodegradabilidad.

2.1.2. *Procedimiento de intercambio de iones*

Para que los resultados de los ensayos de biodegradabilidad sean correctos, se procederá a aislar y separar los tensioactivos no iónicos del jabón y de los tensioactivos aniónicos y catiónicos.

Para ello se aplicará una técnica de intercambio de iones que utilice una resina intercambiadora macroporosa y un agente de elución apropiado que permita la elución fraccionada. El jabón y los tensioactivos aniónicos y no iónicos podrán, así aislarse mediante una única operación.

2.1.3. *Control analítico*

Después de la homogeneización, se determinará el contenido en tensioactivos aniónicos y no iónicos del detergente según el método de análisis de MBAS y de BiAS. El contenido en jabón deberá determinarse según un método apropiado.

Este análisis del producto será necesario para calcular las cantidades que se requerirán para la preparación de las dosis destinadas a los ensayos de biodegradabilidad.

No será imprescindible una extracción cuantitativa, no obstante, se extraerá, al menos, un 80% de los tensioactivos no iónicos. Normalmente, se obtendrá un 90% o más.

2.2. Principio

A partir de una muestra homogénea (polvos, pastas y líquidos previamente desecados), y mediante una extracción con etanol, se obtendrá un extracto conteniendo los tensioactivos, el jabón y otros componentes solubles en el alcohol, de la muestra de detergente.

Se evaporará el extracto obtenido con el etanol hasta desecación completa y se disolverá en una mezcla de isopropanol/agua; a continuación, se hará pasar la solución resultante a través de un dispositivo mixto de intercambio de cationes fuertemente ácido/intercambio de aniones macroporosos, llevándose hasta una temperatura de 323 K (50 C). Esta elevada temperatura es necesaria para impedir la precipitación de ácidos grasos en medio ácido.

Los tensioactivos no iónicos se extraerán del efluente por evaporación. Los tensioactivos catiónicos, susceptibles de perturbar el ensayo de biodegradabilidad y el procedimiento analítico, se eliminarán mediante el intercambiador de cationes, colocado por encima del intercambiador de aniones.

2.3. Productos químicos y equipo

2.3.1. Agua desionizada

2.3.2. Etanol, 95% (v/v) C₂H₅OH (desnaturalizadores permitidos: metiletilcetona o metanol).

- 2.3.3. Mezcla isopropanol/agua (50/50 v/v):
 - 50 partes de isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$),
 - 50 partes de agua (2.3.1).
- 2.3.4. Solución de bicarbonato de amonio (60/40 v/v): 0,3 mol de NH_4HCO_3 en 1 000 ml de una mezcla isopropanol/agua compuesta por 60 partes de isopropanol y por 40 partes de agua (2.3.1).
- 2.3.5. Intercambiador de cationes (KAT), fuertemente ácido, resistente al alcohol (50—100 mesh).
- 2.3.6. Intercambiador de aniones (AAT), macroporoso, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) o equivalente.
- 2.3.7. Ácido clorhídrico, 10% HCl (p/p).
- 2.3.8. Matraz de fondo redondo con esmerilado cónico y condensador de reflujo.
- 2.3.9. Filtro de succión de 90 mm de diámetro (que se pueda calentar) para filtros de papel.
- 2.3.10. Matraz para vacío de 2 000 ml.
- 2.3.11. Columnas de intercambiadores con manta calefactora y con llave: tubo interior de 60 mm de diámetro y de 450 mm de altura (figura 4).
- 2.3.12. Baño maría.
- 2.3.13. Estufa de secado al vacío.
- 2.3.14. Termostato.
- 2.3.15. Rotovapor.

2.4. Preparación del extracto y separación de los tensioactivos no iónicos

2.4.1. Preparación del extracto

La cantidad de tensioactivos necesaria para el ensayo de degradación será de unos 25 g BiAS.

En la preparación de los extractos para los ensayos de biodegradabilidad, la cantidad de producto a utilizar se limitará a 2 000 g, como máximo. Por lo tanto, podría ser necesario realizar la operación varias veces con el fin de obtener una cantidad suficiente para el ensayo de biodegradabilidad.

La experiencia ha demostrado que una serie de extracciones limitadas es preferible a la extracción de grandes cantidades.

2.4.2. Aislamiento de los componentes solubles en el alcohol

Añadir 250 g del detergente a analizar a 1 250 ml de etanol y llevar la mezcla a ebullición, sometiéndola, después, a reflujo durante una hora, sin dejar de agitar. Verter la solución alcohólica caliente en un filtro de succión de amplios poros, llevar a una temperatura de 323 K (50 C), y filtrar por succión. Lavar el matraz y el filtro de succión con unos 200 ml de etanol caliente. Recoger el filtrado y el líquido de lavado en un matraz de filtración al vacío.

Cuando los productos a analizar sean pastas o líquidos, asegurarse de que la muestra no contenga más de 25 g de tensioactivos aniónicos y 35 g de jabón. Una vez pesada la muestra, evaporar hasta desecación completa. Disolver el residuo en 500 ml de etanol y proceder de nuevo según lo indicado más arriba.

En el caso de polvos de escasa densidad aparente ($< 300 \text{ g/l}$), es recomendable aumentar la proporción de etanol en la relación 20/1.

Evaporar el filtrado de etanol hasta desecación completa, preferentemente mediante un rotovapor. Repetir la operación si se necesitare una mayor cantidad de extracto. Disolver la totalidad de los residuos en 5 000 ml de una mezcla isopropanol/agua.

2.4.3. Preparación de las columnas intercambiadoras de iones

Columna de intercambio catiónico

Colocar 600 ml de resina intercambiadora de cationes (2.3.5) en un vaso de 3 000 ml y cubrir añadiendo 2 000 ml de ácido clorhídrico (2.3.7). Dejar reposar durante un mínimo de 2 horas agitando de vez en cuando. Decantar el ácido y transferir la resina a la columna (2.3.11) mediante agua desionizada. La columna deberá estar provista de un tapón de lana de vidrio. Lavar la columna con agua desionizada a una velocidad de flujo de 10—30 ml/min hasta que el efluente esté libre de cloruros. Desplazar el agua con una mezcla de 2 000 ml de isopropanol/agua (2.3.3) a una velocidad de flujo de 10—30 ml/min. Una vez finalizados estos preparativos, la columna de intercambio estará lista para la operación.

Columna de intercambio aniónico

Colocar 600 ml de resina intercambiadora de aniones (2.3.6) en un vaso de 3 000 ml y cubrirla totalmente añadiendo 2 000 ml de agua desionizada. Dejar en espera la resina durante, al menos 2 horas, para que se hinche. Transferir la resina a la columna mediante agua desionizada. La columna deberá estar provista de un tapón de lana de vidrio.

Lavar la columna con una solución 0,3 mol de monohidrogenocarbonato de amonio (2.3.4) hasta que quede libre de cloruros, para lo cual se requerirán unos 5 000 ml de solución. Lavar, a continuación, con 2 000 ml de agua desionizada. Desplazar el agua con 2 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua (2.3.3) a una velocidad de flujo de 10—30 ml/min. Una vez terminados estos preparativos, la columna de intercambio estará en forma OH y lista para la operación.

2.4.4. Procedimiento de intercambio de iones

Conectar las columnas intercambiadoras colocándolas de forma que la columna de intercambio catiónico se encuentre por encima de la columna de intercambio aniónico. Poner las columnas a la temperatura de 323 K (50 C) por medio de un termostato. Calentar 5 000 ml del filtrado obtenido en el punto 2.4.2 hasta 333 K (60 C) y hacerlo pasar a través de ambas columnas a una velocidad de flujo de 20 ml/min. Lavar las columnas con 1 000 ml de una mezcla caliente de isopropanol/agua (2.3.3).

Para obtener los tensioactivos no iónicos, recoger el eluyente y el líquido de lavado del filtro y evaporarlos hasta desecación completa, preferentemente mediante un rotovapor. El residuo contiene del BiAS. Añadir agua desionizada hasta obtener un volumen preciso y determinar el contenido en BiAS en una fracción alícuota, de conformidad con el punto 3.3. La solución se utilizará como solución madre de los tensioactivos no iónicos para el ensayo de biodegradabilidad. La solución deberá mantenerse a una temperatura inferior a 278 K (5 C).

2.4.5. Regeneración de las resinas intercambiadoras

El intercambiador de cationes se tirará después de su uso.

La resina de intercambio aniónico se regenerará haciendo pasar a través de la columna, alrededor de 5 000—6 000 ml de una solución de bicarbonato de amonio (2.3.4) a una velocidad de flujo de unos 10 ml/min hasta que el efluente quede libre de tensioactivos aniónicos (ensayo al azul de metileno). Lavar, a continuación, el intercambiador de aniones con 2 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua (2.3.3). El intercambiador de aniones podrá utilizarse de nuevo.

CAPÍTULO 3

DETERMINACIÓN DE LOS TENSIOSACTIVOS NO IÓNICOS EN LOS ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD

3.1. Principio

Los tensioactivos pueden ser concentrados y aislados mediante el paso de una corriente de gas. En la muestra utilizada, la cantidad de tensioactivo no iónico deberá ser del orden de 250—800 µg.

Durante el arrastre el tensioactivo se disolverá en acetato de etilo.

Después de la separación de las fases y evaporación del disolvente, el tensioactivo no iónico se precipitará en solución acuosa con el reactivo de Dragendorff modificado (KBil₄ + BaCl₂ + ácido acético glacial).

A continuación se procederá a filtrar el precipitado, lavarlo con ácido acético glacial y disolverlo en una solución de tartrato de amonio. El bismuto presente en la solución se valorará potenciométricamente con una solución de pirrolidinaditiocarbamato a pH 4—5, utilizando un electrodo indicador de platino pulimentado y un electrodo de referencia de calomelanos o de plata/cloruro de plata.

El método será aplicable a los tensioactivos no iónicos que contengan entre 6 y 30 unidades de óxido de alqueno.

El resultado de la valoración se multiplicará por el factor empírico de 54 para convertirlo en el producto de referencia: nonilfenol condensado con 10 moles de óxido de etileno (NP 10).

3.2. Reactivos y equipo

Los reactivos deberán prepararse en agua desionizada.

3.2.1. Acetato de etilo puro, recién destilado.

3.2.2. Bicarbonato sódico NaHCO_3 , grado analítico.

3.2.3. Ácido clorhídrico (HCl) diluido (20 ml de ácido clorhídrico concentrado, grado analítico, por litro de agua).

3.2.4. Metanol, grado analítico, recién destilado, conservado en un bote de vidrio.

3.2.5. Púrpura de bromocresol (0,1 g en 100 ml de metanol).

3.2.6. Agente de precipitación formado por una mezcla de 2 volúmenes de la solución A y de 1 volumen de la solución B. La mezcla se conservará en una botella de color topacio y podrá utilizarse hasta una semana después de su preparación.

3.2.6.1. Solución A

Disolver 1,7 g de nitrato básico de bismuto grado analítico ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}$) en 20 ml de ácido acético glacial y completar con agua hasta 100 ml. A continuación, disolver 65 g de yoduro potásico grado analítico en 200 ml de agua.

Mezclar estas dos soluciones en un matraz aforado de 1 000 ml, añadir 200 ml de ácido acético glacial (3.2.7) y completar el volumen con agua.

3.2.6.2. Solución B

Disolver 290 g de cloruro de bario grado analítico ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 1 000 ml de agua.

3.2.7. Ácido acético glacial 99—100% (no usar concentraciones inferiores).

3.2.8. Solución de tartrato amónico: mezclar 12,4 g de ácido tártrico grado analítico y 12,4 ml de amoniaco grado analítico ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) y completar hasta 1 000 ml con agua (o disolver directamente la cantidad equivalente de tartrato amónico grado analítico).

3.2.9. Solución de amoniaco diluido: 40 ml de amoniaco grado analítico ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) por litro de agua.

3.2.10. Patrón de tampón acetato: disolver 40 g de hidróxido de sodio sólido grado analítico, en 500 ml de agua en un vaso y enfriar. Añadir 120 ml de ácido acético glacial (3.2.7). Mezclar bien, enfriar y transferir a un matraz aforado de 1 000 ml y completar el volumen con agua.

3.2.11. Solución de pirrolidina-ditiocarbamato (en lo sucesivo denominada «solución de carbato»): disolver 103 mg de pirrolidina-ditiocarbamato sódico ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNA S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en unos 500 ml de agua, añadir 10 ml de alcohol n-amílico grado analítico y 0,5 g de NaHCO_3 grado analítico y completar con agua hasta 1 000 ml.

3.2.12. Solución de sulfato de cobre (para normalización de 3.2.11).

Solución madre

Disolver 1,249 g de sulfato de cobre grado analítico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con 50 ml 0,5 mole de ácido sulfúrico y completar con agua hasta 1 000 ml.

Solución patrón

Mezclar 50 ml de solución madre con 10 ml de 0,5 mole de H_2SO_4 y completar con agua hasta 1 000 ml.

- 3.2.13. Cloruro sódico grado analítico.
- 3.2.14. Equipo para extracción por arrastre con gas (ver figura 5).
El diámetro de la placa porosa deberá ser igual al diámetro interno del cilindro.
- 3.2.15. Embudo de decantación de 250 ml.
- 3.2.16. Agitador magnético con barra magnética de 25—30 mm.
- 3.2.17. Crisol de Gooch, diámetro de la base perforada = 25 mm, tipo G 4.
- 3.2.18. Papeles de filtro circulares de fibre de vidrio de 27 mm de diámetro; diámetro de las fibras: 0,5—1,5 μm .
- 3.2.19. Dos matraces para filtrado con adaptadores y juntas de caucho, de 500 ml y 250 ml respectivamente.
- 3.2.20. Potenciómetro gráfico equipado de un electrodo de referencia de calomelano o de plata/cloruro de plata, con un intervalo de 250 mV, y con bureta automática de 20—25 ml de capacidad, o un equipo manual equivalente.

3.3. Método

3.3.1. Concentración y separación del tensioactivo

Filtrar la muestra acuosa a través de un filtro de papel cualitativo. Eliminar los 100 primeros ml del filtrado.

Colocar en el equipo de extracción por arrastre con gas, previamente enjuagado con acetato de etilo, una cantidad medida de muestra de forma que contenga entre 250 y 800 μg de tensioactivo no iónico.

Para mejorar la separación, se añadirán 100 g de cloruro sódico y 5 g de bicarbonato sódico.

Si el volumen de la muestra sobrepasare los 500 ml, dichas sales se incorporarán en forma sólida al aparato de extracción, burbujando nitrógeno o aire a través del mismo para disolverlas.

En el caso de utilizar una muestra más pequeña, las sales se disolverán previamente en 400 ml de agua antes de incorporarlas al aparato de extracción.

Añadir agua hasta el nivel de la llave superior.

Cuidadosamente añadir 100 ml de acetato de etilo encima del agua. El frasco lavador en la línea del gas (nitrógeno o aire) se llenará hasta sus dos tercios con acetato de etilo.

A continuación, se hará pasar a través del equipo una corriente de gas de 30—60 l/h; es recomendable la utilización de un rotámetro. Al principio, la corriente de gas se irá aumentando gradualmente. El paso del gas deberá ajustarse de forma que las fases permanezcan claramente separadas, para reducir al mínimo la mezcla de las fases y de la solución de acetato de etilo con el agua. El paso del gas se cortará al cabo de 5 minutos.

Si hubiere una reducción del volumen de la fase orgánica de más de 20% por solución en el agua, deberá repetirse la operación vigilando cuidadosamente la velocidad del flujo gaseoso, reduciéndola si fuere necesario.

La fase orgánica se separará y trasvasará completamente a un embudo de decantación. El agua de la fase acuosa que hubiere pasado al embudo de decantación, — únicamente deberían ser unos pocos ml —, se verterá de nuevo en el equipo de extracción por arrastre con gas. La fase de acetato de etilo se filtrará a través de papel de filtro cualitativo seco en un vaso de 250 ml.

Verter otros 100 ml de acetato de etilo en el aparato de extracción por arrastre con gas y pasar de nuevo aire o nitrógeno durante 5 minutos. Trasvasar la fase orgánica al embudo de decantación usado en la primera separación, rechazando la fase acuosa y filtrando la fase orgánica con el filtro utilizado para la primera dosis de acetato de etilo. Tanto el embudo de decantación como el filtro se enjuagarán con unos 20 ml de acetato de etilo. El extracto de acetato de etilo se evaporará a sequedad en baño maría (en una vitrina). Una suave corriente de aire dirigida sobre la superficie de la solución durante la evaporación, acelerará la misma.

3.3.2. Precipitación y filtración

Disolver el residuo seco (punto 3.3.1) en 5 ml de metanol, añadir 40 ml de agua y 0,5 ml de HCl diluido (3.2.3) y agitar la mezcla con un agitador magnético.

A esta solución se le añadirán 30 ml de agente precipitante (3.2.6) medidos con una probeta. Después de una agitación repetida se formará el precipitado. Al cabo de 10 minutos de agitación, se dejará reposar la mezcla durante al menos 5 minutos.

Filtrar la mezcla en un crisol de Gooch, cuya base se habrá recubierto con un papel de filtro de fibra de vidrio. A continuación, lavar el filtro, bajo succión, con unos 2 ml de ácido acético glacial. Después, lavar bien el vaso, la barra imantada y el crisol con ácido acético glacial, del que se necesitarán alrededor de 40—50 ml. No será necesario transferir cuantitativamente al filtro el precipitado que quede adherido a las paredes del vaso ya que la solución del precipitado se verterá de nuevo en el mismo vaso para su valoración, disolviéndose entonces el precipitado que hubiere podido quedar en él.

3.3.3. Solución del precipitado

El precipitado se disolverá en el crisol filtrante mediante adición de una solución caliente (alrededor de 353 K, 80 C) de tartrato de amonio (3.2.8) en tres dosis de 10 ml cada una. Dejar reposar cada dosis durante algunos minutos en el crisol antes de filtrarla en el matraz.

Verter el contenido del matraz de filtración en el vaso. Enjuagar las paredes del vaso con 20 ml de solución de tartrato para disolver el resto del precipitado.

Seguidamente se lavarán cuidadosamente el crisol, el adaptador y el matraz de filtración con 150—200 ml de agua vertiendo el agua de enjuague en el vaso utilizado para la precipitación.

3.3.4. Valoración

Agitar la solución con un agitador magnético (3.2.16) y añadir algunas gotas de púrpura de bromocresol (3.2.5) y la solución de amoníaco diluido (3.2.9) hasta que vire a violeta (la solución será ligeramente ácida habida cuenta del residuo de ácido acético utilizado para el enjuague).

Después, se añadirán 10 ml de tampón de acetato (3.2.10) y sumergiendo los electrodos en la solución se procederá a valorar potenciométricamente con la solución patrón de « carbato » (3.2.11), estando la punta de la pipeta inmersa en la solución. En valoración manual la velocidad no deberá sobrepasar los 2 ml/min.

El punto final será la intersección de las tangentes a las dos ramas de la curva de potenciales. A veces se observa que la inflexión de la curva es muy plana, lo que podrá corregirse limpiando cuidadosamente el electrodo de platino (puliéndolo con un papel abrasivo).

3.3.5. Determinación en blanco

Al mismo tiempo, se procederá a una determinación en blanco siguiendo todo el proceso con 5 ml de metanol y 40 ml de agua de conformidad con las instrucciones definidas en el punto 3.3.2. El valor correspondiente al blanco deberá permanecer por debajo de 1 ml; de lo contrario habría que sospechar de la pureza de los reactivos (3.2.3 — 3.2.7 — 3.2.8 — 3.2.9 — 3.2.10), especialmente de su contenido en metales pesados, que deberían ser reemplazados. El valor del blanco se deberá tener en cuenta para el cálculo del resultado final.

3.3.6. Control del factor de la solución de « carbato »

El factor de la solución de carbato debe determinarse diariamente antes de utilizarla. A tal fin, se valorarán 10 ml de la solución de sulfato de cobre (3.2.12) con la solución de carbato después de la adición de 100 ml de agua y 10 ml del tampón de acetato (3.2.10): Si el consumo en ml fuere igual a « a », el factor « f » se obtendrá de la siguiente manera:

$$f = \frac{10}{a}$$

y todos los resultados de las valoraciones se multiplicarán por este factor.

3.4. Cálculo de los resultados

Cada tensioactivo no iónico tendrá su propio factor en función de su composición, en particular, de la longitud de la cadena de óxido de alqueno. Las concentraciones en tensioactivos no iónicos se expresarán en relación a una sustancia patrón — un nonilfenol de 10 unidades de óxido de etileno (NP 10) — para la cual se ha determinado un factor de 0,054.

La cantidad de tensioactivo presente en la muestra se calculará de la siguiente manera :

$(b - c) f 0,054 =$ mg de tensioactivo no iónico, expresado como μg de NP 10

donde,

b = volumen de solución de « carbato » utilizado para la muestra (ml),

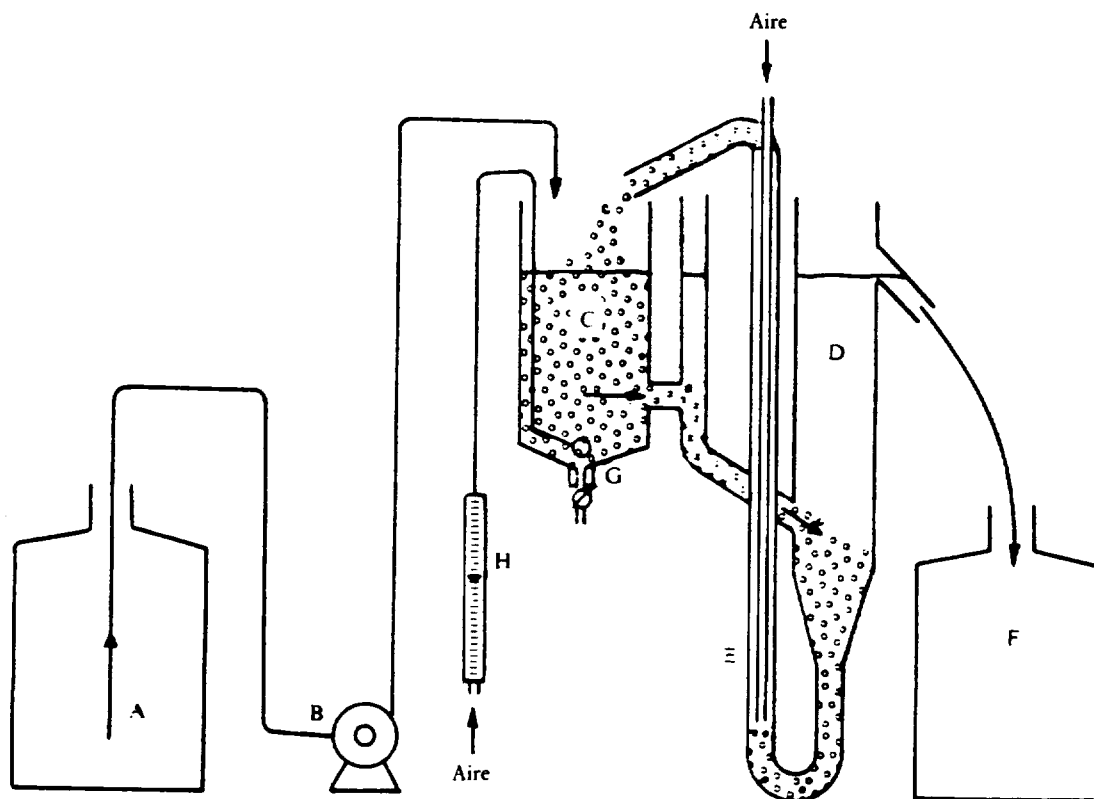
c = volumen de solución de « carbato » utilizado para la determinación en blanco (ml),

f = factor de la solución de « carbato ».

3.5. Presentación de los resultados

Los resultados deberán expresarse en mg/l, como NP 10, con una aproximación de 0,1.

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

Figura 3
Cálculo de la biodegradabilidad — Prueba de confirmación

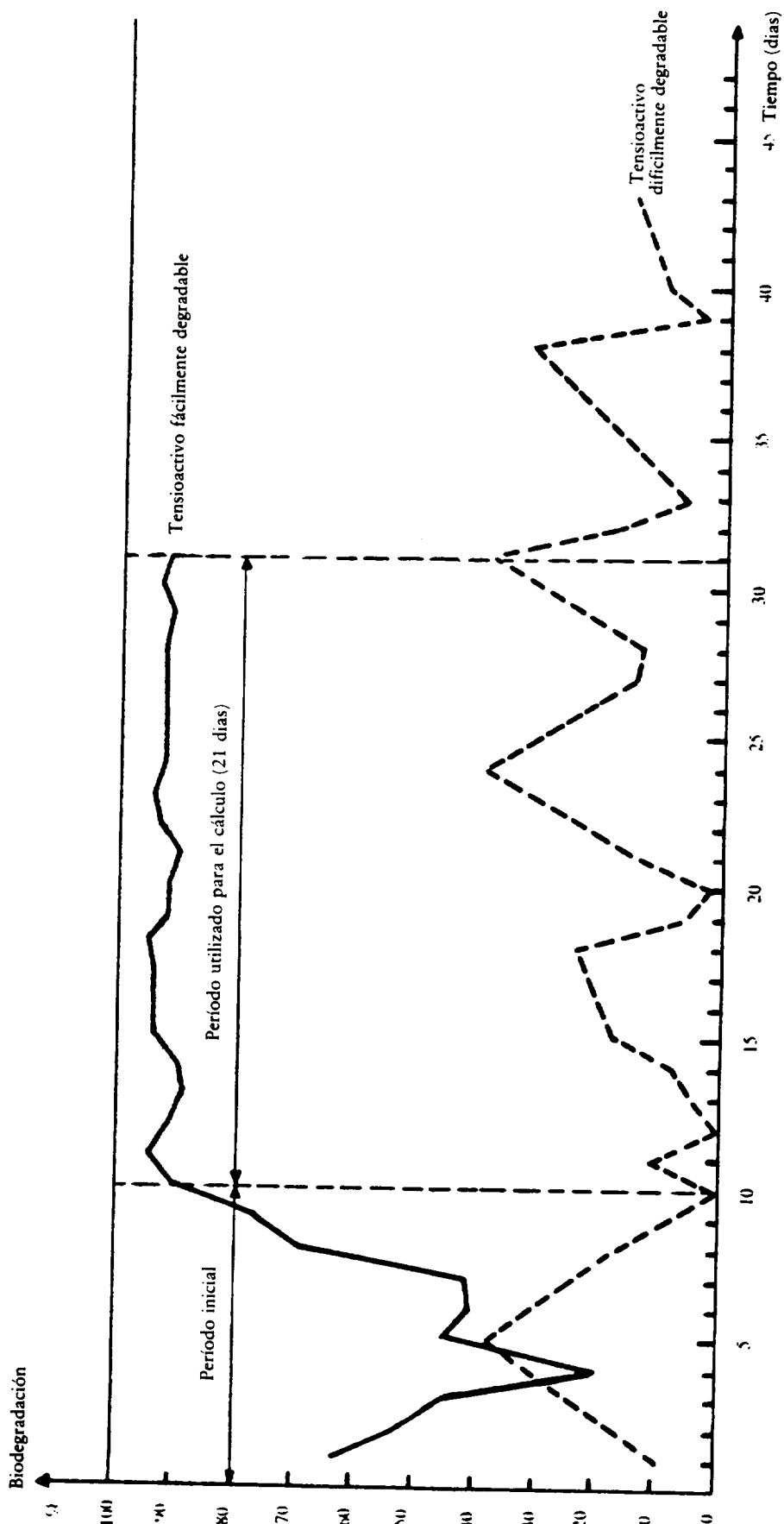


Figura 4

Columna de intercambiador calefactora

(Dimensiones en milímetros)

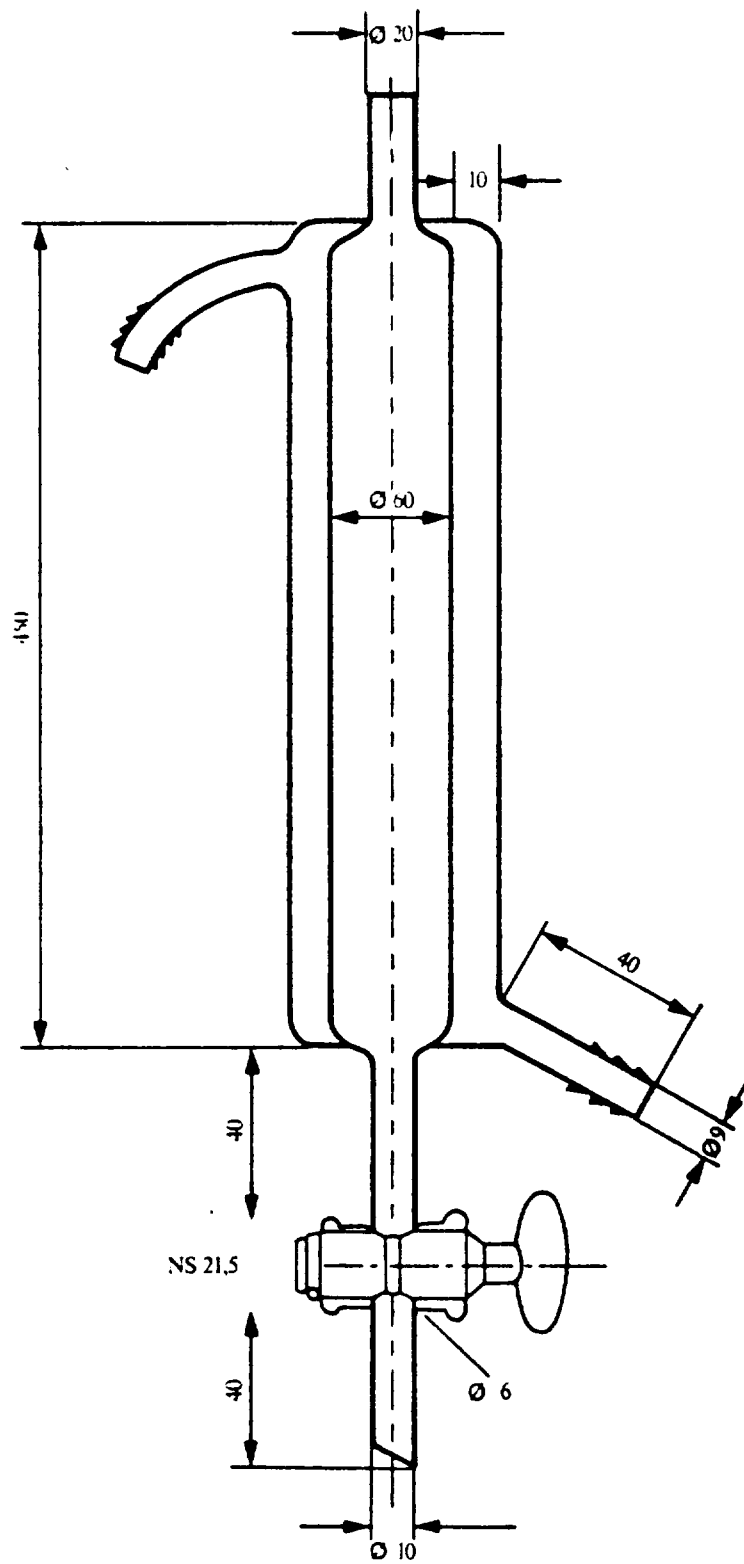


Figura 5

Aparato de extracción de los tensioactivos
(Dimensiones en milímetros)

