

I

(Actos cuya publicación es una condición para su aplicabilidad)

**REGLAMENTO (CE) Nº 648/2004 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO
de 31 de marzo de 2004
sobre detergentes
(Texto pertinente a efectos del EEE)**

EL PARLAMENTO EUROPEO Y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Europea, y en particular su artículo 95,

Vista la propuesta de la Comisión,

Visto el dictamen del Comité Económico y Social Europeo ⁽¹⁾,

De conformidad con el procedimiento establecido en el artículo 251 del Tratado ⁽²⁾,

Considerando lo siguiente:

(1) La Directiva 73/404/CEE del Consejo, de 22 de noviembre de 1973, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de detergentes ⁽³⁾, 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 ⁽⁴⁾, la Directiva 82/242/CEE 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 ⁽⁵⁾, la Directiva 82/243/CEE del Consejo, de 31 de marzo de 1982, que modifica la Directiva 73/405/CEE referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos aniónicos ⁽⁶⁾ y la Directiva 86/94/CEE del Consejo de 10 de marzo de 1986 por la que se modifica la Directiva 73/404/CEE referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de detergentes ⁽⁷⁾ han experimentado considerables modificaciones en diversas ocasiones. Es conveniente, por motivos de claridad y racionalidad, que dichas normas sean refundidas en un solo texto. Asimismo, deben

incluirse en dicho texto las disposiciones sobre etiquetado de detergentes y productos de limpieza establecidas en la Recomendación 89/542/CEE, de 13 de septiembre de 1989, de la Comisión ⁽⁸⁾.

(2) Dado que el objetivo de la acción pretendida, a saber, garantizar el mercado interior de detergentes, no puede ser alcanzado de manera suficiente por los Estados miembros si no existen criterios técnicos comunes en toda la Comunidad y, por consiguiente, pueden lograrse mejor, a nivel comunitario, la Comunidad puede adoptar medidas, de acuerdo con el principio de subsidiariedad consagrado en el artículo 5 del Tratado. De conformidad con el principio de proporcionalidad enunciado en dicho artículo, el presente Reglamento no excede de lo necesario para alcanzar este objetivo. Un reglamento es el instrumento jurídico adecuado puesto que impone directamente a los fabricantes requisitos concretos que se deberán aplicar simultáneamente y de la misma forma en todo el territorio comunitario. En el ámbito de la legislación técnica es necesaria una aplicación uniforme en los Estados miembros y solamente un reglamento puede garantizarla.

(3) Es necesaria una nueva definición de detergente que cubra usos equivalentes y se ajuste a la evolución en los Estados miembros.

(4) Es necesario introducir una definición de tensioactivo, ya que no existe en la legislación actual.

(5) Es importante hacer una descripción clara y precisa de los tipos de biodegradabilidad pertinentes.

(6) Deben tomarse medidas relativas a los detergentes para garantizar el funcionamiento del mercado interior y evitar obstáculos a la competencia en la Comunidad.

⁽¹⁾ DO C 95 de 23.4.2003, p. 24.

⁽²⁾ Dictamen del Parlamento Europeo de 10 de abril de 2003 (no publicada aún en el Diario Oficial), Posición Común del Consejo de 4 de noviembre de 2003 (DO C 305 E de 16.12.2003, p. 11) y Posición del Parlamento Europeo de 14 de enero de 2004 (no publicada aún en el Diario Oficial). Decisión del Consejo de 11 de marzo de 2004.

⁽³⁾ DO L 347 de 17.12.1973, p. 51. Directiva cuya última modificación la constituye el Reglamento (CE) nº 807/2003 (DO L 122 de 16.5.2003, p. 36).

⁽⁴⁾ DO L 347 de 17.12.1973, p. 53. Directiva modificada por la Directiva 82/243/CEE (DO L 109 de 22.4.1982, p. 18).

⁽⁵⁾ DO L 109 de 22.4.1982, p. 1.

⁽⁶⁾ DO L 109 de 22.4.1982, p. 18.

⁽⁷⁾ DO L 80 de 25.3.1986, p. 51.

⁽⁸⁾ DO L 291 de 10.10.1989, p. 55.

- (7) Como confirma el Libro Blanco de la Comisión «Estrategia para la futura política en materia de sustancias y preparados químicos», la adopción de medidas pertinentes en materia de detergentes debe garantizar una elevada protección medioambiental, especialmente del medio ambiente acuático.
- (8) Los detergentes ya están sujetos a algunas disposiciones comunitarias sobre la fabricación, la manipulación adecuada, el uso y el etiquetado, en particular la Recomendación 89/542/CEE de la Comisión y la Recomendación 98/480/CE de la Comisión, de 22 de julio de 1998, relativa a prácticas respetuosas del medio ambiente aplicables a los detergentes domésticos⁽¹⁾. 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⁽²⁾, es aplicable a los detergentes.
- (9) El cloruro de bi(alquil sebo hidrogenado) dimetilamonio (Dtdmac) y el nonilfenol (incluidos los derivados etoxilados APE) son sustancias prioritarias sujetas, a escala comunitaria, a actividades de evaluación del riesgo, de conformidad con el Reglamento (CEE) n° 793/93 del Consejo, de 23 de marzo de 1993, sobre evaluación y control del riesgo de las sustancias existentes⁽³⁾, por lo cual, en caso necesario, se deben recomendar y poner en marcha estrategias adecuadas para limitar el riesgo de exposición a estas sustancias en el marco de otras disposiciones comunitarias.
- (10) La legislación existente sobre la biodegradabilidad de los tensioactivos en detergentes sólo cubre la biodegradabilidad primaria⁽⁴⁾ y es aplicable únicamente a los tensioactivos aniónicos⁽⁵⁾ y no iónicos⁽⁶⁾. Por tanto, se debe sustituir por otra legislación nueva que se centre principalmente en la biodegradabilidad final y responda a los importantes problemas de toxicidad potencial de los metabolitos persistentes.
- (11) A tal fin es necesario introducir una nueva serie de ensayos, basados en las normas EN ISO y en directrices de la OCDE, que rija la concesión de autorizaciones directas para comercializar detergentes.
- (12) Con objeto de alcanzar un alto grado de protección del medio ambiente, los detergentes que no cumplan los requisitos establecidos en el presente Reglamento no deben comercializarse.
- (13) El 25 de noviembre de 1999, el Comité científico de la toxicidad, la ecotoxicidad y el medio ambiente emitió un dictamen sobre la biodegradabilidad de los tensioactivos en detergentes y la importancia de los métodos de ensayo para el control normativo en este ámbito.
- (14) Los requisitos existentes sobre la biodegradabilidad primaria deben mantenerse en un segundo nivel jerárquico, y completarse con una evaluación del riesgo complementaria, cuando los tensioactivos no superen los ensayos de biodegradabilidad final. Además, los tensioactivos que no superen los ensayos de biodegradabilidad primaria no deben obtener la autorización de comercialización mediante una excepción.
- (15) Se deben extender a todos los tensioactivos, en particular los catiónicos y los anfotéricos, los requisitos sobre biodegradabilidad primaria y ofrecer la posibilidad de utilizar análisis instrumentales cuando no sean adecuados los métodos analíticos semiespecíficos.
- (16) La determinación de métodos de ensayo de biodegradabilidad y el registro de listas de excepciones son cuestiones técnicas y se deben revisar a la luz de los progresos tanto técnicos y científicos como normativos.
- (17) Los datos obtenidos mediante los métodos de ensayo deben ofrecer garantía suficiente de la biodegradabilidad aeróbica de los tensioactivos en detergentes.
- (18) Los resultados de los métodos de ensayo de la biodegradabilidad de los tensioactivos en detergentes pueden variar. En caso de que así ocurra, deben ser complementados con evaluaciones adicionales para determinar el riesgo de su uso continuado.
- (19) También se deben establecer normas para la comercialización, en casos excepcionales, de tensioactivos en detergentes que no superen los ensayos de biodegradabilidad final, teniendo en cuenta toda la información pertinente para garantizar la protección medioambiental y de manera individualizada.
- (20) Las medidas necesarias para la ejecución del presente Reglamento deben aprobarse con arreglo a la Decisión 1999/468/CE del Consejo, de 28 de junio de 1999, por la que se establecen los procedimientos para el ejercicio de las competencias de ejecución atribuidas a la Comisión⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ DO L 215 de 1.8.1998, p. 73.

⁽²⁾ DO L 200 de 30.7.1999, p. 1. Directiva cuya última modificación la constituye el Reglamento (CE) n° 1882/2003 (DO L 284 de 31.10.2003, p. 1).

⁽³⁾ DO L 84 de 5.4.1993, p. 1. Reglamento modificado por el Reglamento (CE) n° 1882/2003.

⁽⁴⁾ Directivas 73/404/CEE y 86/94/CEE.

⁽⁵⁾ Directivas 73/405/CEE y 82/243/CEE.

⁽⁶⁾ Directiva 82/242/CEE.

⁽⁷⁾ DO L 184 de 17.7.1999, p. 23.

- (21) Resulta apropiado recordar otras disposiciones legislativas horizontales aplicables a los tensioactivos en detergentes, en particular la Directiva 76/769/CEE del Consejo, de 27 de julio de 1976, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos ⁽¹⁾, por la cual podrían limitarse o prohibirse la comercialización y el uso de sustancias peligrosas incluidas en el ámbito del presente Reglamento; 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 ⁽²⁾; la Directiva 93/67/CEE de la Comisión, de 20 de julio de 1993 ⁽³⁾, por la que se fijan los principios de evaluación del riesgo, para el ser humano y el medio ambiente, de las sustancias notificadas de acuerdo con la Directiva 67/548/CEE del Consejo, o el Reglamento (CEE) n.º 793/93 del Consejo; y el Reglamento (CE) n.º 1488/94 de la Comisión, de 28 de junio de 1994, por el que se establecen los principios de evaluación del riesgo para el ser humano y el medio ambiente de las sustancias existentes ⁽⁴⁾; la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de febrero de 1998, relativa a la comercialización de biocidas ⁽⁵⁾; la Directiva 2004/10/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de febrero de 2004, sobre la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas relativas a la aplicación de los principios de prácticas correctas de laboratorio y al control de su aplicación para las pruebas sobre las sustancias químicas ⁽⁶⁾ (versión codificada); la Directiva 2004/9/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de febrero de 2004, relativa a la inspección y verificación de las buenas prácticas de laboratorio (BPL) ⁽⁷⁾ (versión codificada); la Directiva 86/609/CEE del Consejo, de 24 de noviembre de 1986, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros respecto a la protección de los animales utilizados para experimentación y otros fines científicos ⁽⁸⁾.
- (22) Debe ser responsabilidad de los fabricantes abstenerse de comercializar los detergentes que no cumplan lo dispuesto en el presente Reglamento y tener a disposición de las autoridades nacionales los expedientes técnicos de todas las sustancias y preparados incluidos en su ámbito de aplicación. Esta norma también debe extenderse a los tensioactivos que no hayan superado los ensayos citados en el anexo III.
- (23) Los fabricantes deben contar con la posibilidad de solicitar una excepción a la Comisión, quien debe poder otorgarla de conformidad con el procedimiento establecido en el apartado 2 del artículo 12.
- (24) Las autoridades competentes de los Estados miembros deben tener la posibilidad de aplicar medidas de control a los detergentes comercializados, pero deben evitar repetir ensayos realizados por los laboratorios competentes.
- (25) Se deben seguir aplicando las disposiciones en vigor sobre etiquetado de detergentes, incluidas las de la Recomendación 89/542/CEE, que se han incorporado en el presente Reglamento con el fin de alcanzar el objetivo de modernizar las normas sobre detergentes. Se introduce un etiquetado específico destinado a informar a los consumidores sobre sustancias de fragancia y agentes conservantes presentes en los detergentes. El fabricante debe proporcionar al personal médico, previa solicitud, un listado completo de los ingredientes de un detergente que les ayude a investigar la existencia de una relación de causa-efecto entre la exposición a una sustancia química en particular y el desarrollo de una respuesta alérgica, y los Estados miembros deben poder exigir que dicha lista se ponga también a disposición de un organismo público concreto designado para proporcionar esa información al personal médico.
- (26) Por todos los motivos anteriormente expuestos, es necesaria una legislación nueva que sustituya a la existente. No obstante, los Estados miembros podrán continuar aplicando las disposiciones legislativas existentes durante un determinado período.
- (27) Los anexos técnicos del presente Reglamento deben ser adaptados con arreglo al procedimiento a que se refiere el apartado 2 del artículo 12.
- (28) Se debe autorizar la comercialización de los detergentes que cumplan el presente Reglamento sin perjuicio de otras disposiciones comunitarias pertinentes.
- (29) Es necesaria una cláusula de salvaguardia para garantizar la protección del ser humano y del medio ambiente contra riesgos imprevistos de los detergentes.

⁽¹⁾ DO L 262 de 27.9.1976, p. 201. Directiva cuya última modificación la constituye la Directiva 2004/21/CE de la Comisión (DO L 57 de 25.2.2004, p. 4).

⁽²⁾ DO L 196 de 16.8.1967, p. 1. Directiva cuya última modificación la constituye el Reglamento (CE) n.º 807/2003.

⁽³⁾ DO L 227 de 8.9.1993, p. 9.

⁽⁴⁾ DO L 161 de 29.6.1994, p. 3.

⁽⁵⁾ DO L 123 de 24.4.1998, p. 1. Directiva modificada por el Reglamento (CE) n.º 1882/2003.

⁽⁶⁾ DO L 50 de 20.2.2004, p. 44.

⁽⁷⁾ DO L 50 de 20.2.2004, p. 28.

⁽⁸⁾ DO L 358 de 18.12.1986, p. 1. Directiva modificada por la Directiva 2003/65/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (DO L 230 de 16.9.2003, p. 32).

- (30) Los ensayos especificados sobre la biodegradabilidad de los tensioactivos se deben realizar en laboratorios que se ajusten a una norma internacional reconocida, en concreto la norma EN/ISO/IEC/17025 o los principios de las prácticas correctas de laboratorio. No estaría justificado exigir la aplicación de este último requisito a los tensioactivos existentes, en la medida en que los ensayos disponibles para ellos se hayan realizado con anterioridad a la entrada en vigor de la citada norma y sigan ofreciendo un nivel comparable de calidad científica.

- (31) Las cuestiones relativas a la biodegradación anaeróbica, la biodegradación de los principales ingredientes detergentes orgánicos no tensioactivos y el contenido en fosfatos, que no son objeto del presente Reglamento deben ser examinadas por la Comisión y, cuando resulte justificado, se debe presentar una propuesta al Parlamento Europeo y al Consejo. A la espera de una armonización ulterior, los Estados miembros podrán mantener o establecer normas nacionales relativas a las cuestiones mencionadas.
- (32) Las cinco Directivas y la Recomendación de la Comisión mencionadas en el considerando 1 a las que sustituye el presente Reglamento deben ser derogadas.

HAN ADOPTADO EL PRESENTE REGLAMENTO:

Artículo 1

Objetivos y ámbito de aplicación

1. El presente Reglamento establece normas destinadas a lograr la libre circulación de detergentes y tensioactivos para detergentes en el mercado interior, garantizando al mismo tiempo una elevada protección del medio ambiente y de la salud humana.
2. A estos efectos, el presente Reglamento armoniza las siguientes normas de comercialización de detergentes y tensioactivos para detergentes:
- la biodegradabilidad de los tensioactivos en detergentes,
 - las restricciones o prohibiciones aplicables a los tensioactivos por motivos de biodegradabilidad,
 - el etiquetado adicional de los detergentes, incluidos los perfumes alergénicos, y
 - la información que los fabricantes deben tener a disposición de las autoridades competentes y del personal médico de los Estados miembros.

Artículo 2

Definiciones

A efectos del presente Reglamento, se entenderá por:

- 1) «detergente», toda sustancia o preparado que contenga jabón u otros tensioactivos y que se utilice en procesos de lavado y limpieza. Los detergentes podrán adoptar cualquier forma (líquido, polvos, pasta, barra, pastilla, formas moldeadas, etc.) y ser comercializados para uso doméstico, institucional o industrial.

También se considerarán incluidos en esta definición los siguientes productos:

- «preparado auxiliar para el lavado», destinada al prelavado, aclarado o blanqueo de ropa, ropa de casa, etc.,

- «suavizante para ropa», destinado a modificar el tacto de los tejidos en procesos complementarios a su lavado,
 - «preparado de limpieza», destinado a limpiadores domésticos generales o a la limpieza de otras superficies (materiales, productos, maquinaria, artefactos mecánicos, medios de transporte y equipo relacionado, instrumentos, aparatos, etc.),
 - «otros preparados de limpieza y lavado», destinados a cualquier otro proceso de lavado o limpieza;
- 2) «lavado», la limpieza de ropa, tejidos, vajilla y otras superficies duras;
- 3) «limpieza», el concepto definido en la norma EN ISO 862 (cleaning);
- 4) «sustancia», los elementos químicos y sus compuestos en estado natural u obtenidos mediante cualquier proceso productivo, incluidos los aditivos necesarios para mantener la estabilidad de los productos y las impurezas derivadas del proceso empleado, pero excluidos los disolventes que se puedan separar sin influir en la estabilidad de la sustancia ni cambiar su composición;
- 5) «preparado», la mezcla o solución compuesta por dos o más sustancias;
- 6) «tensioactivo», toda sustancia orgánica o preparado utilizado en los detergentes que tiene propiedades tensioactivas y que consta de uno o varios grupos hidrófilos y de uno o varios grupos hidrófobos cuyas características y tamaño permiten la disminución de la tensión superficial del agua, la formación de monocapas de esparcimiento o de adsorción en la interfase agua/aire, la formación de emulsiones y/o microemulsiones o micelas y la adsorción en la interfase agua/sólido;
- 7) «biodegradación primaria», el cambio estructural (transformación) de un tensioactivo por microorganismos con resultado de la pérdida de sus propiedades tensioactivas por degradación de la sustancia madre y la consiguiente pérdida de su capacidad tensioactiva de acuerdo con las mediciones a través de los métodos de ensayo enumerados en el anexo II;
- 8) «biodegradación aeróbica final», el nivel de biodegradación alcanzado cuando el tensioactivo sea totalmente descompuesto, en presencia de oxígeno, por microorganismos para dar dióxido de carbono, agua y sales minerales de cualquier otro elemento presente (mineralización), de acuerdo con las mediciones a través de los métodos de ensayo enumerados en el anexo III, y nuevos constituyentes celulares microbianos (biomasa);
- 9) «comercialización», la introducción en el mercado comunitario, que implica la puesta a disposición de terceros, ya sea a cambio de un pago o no. La importación al territorio aduanero comunitario se considerará comercialización;

- 10) «fabricante», la persona física o jurídica que comercialice un detergente o un tensioactivo para detergentes; en especial, se considerará fabricante al productor, importador, envasador por cuenta propia o a cualquier persona que modifique las características de un detergente o de un tensioactivo para detergentes o que cree o cambie su etiquetado. No será considerado fabricante el distribuidor que no modifique las características, el etiquetado o el envase de un detergente, o de un tensioactivo para detergentes, salvo si actúa como importador;
- 11) «personal médico», el médico titulado, o una persona que trabaje bajo la dirección de un médico titulado, con capacidad para prestar atención médica, efectuar un diagnóstico o administrar un tratamiento y que deba respetar el secreto médico;
- 12) «detergente para uso industrial e institucional», el detergente utilizado para una actividad de lavado y limpieza, fuera del ámbito doméstico, efectuada por personal especializado con productos específicos.

Artículo 3

Comercialización

1. En el momento de su comercialización en el mercado, los detergentes y tensioactivos para detergentes a que hace referencia el artículo 1 se ajustarán a las condiciones, características y límites establecidos en el presente Reglamento y sus anexos y, en su caso, en la Directiva 98/8/CE, así como a cualquier otra norma comunitaria pertinente. Los tensioactivos que son también sustancias activas en el sentido de la Directiva 98/8/CE y que se utilicen como desinfectantes estarán dispensados de las disposiciones de los anexos II, III, IV y VIII del presente Reglamento, a condición de que:

- a) aparezcan en la lista del anexo I o IA de la Directiva 98/8/CE, o
- b) sean principios constitutivos de biocidas autorizados con arreglo a los apartados 1 o 2 del artículo 15 de la Directiva 98/8/CE, o
- c) sean principios constitutivos de biocidas autorizados con arreglo a normas transitorias o sujetos al Programa de Acción decenal previsto en el artículo 16 de la Directiva 98/8/CE.

Por el contrario, se considerará que dichos tensioactivos son desinfectantes, y los detergentes de los cuales son ingredientes estarán sujetos a las disposiciones de etiquetado para desinfectantes del anexo VII.A.

2. Los fabricantes de detergentes o de tensioactivos para detergentes estarán establecidos en la Comunidad.
3. Los fabricantes serán responsables de la conformidad de los detergentes y de los tensioactivos para detergentes con lo dispuesto en el presente Reglamento y sus anexos.

Artículo 4

Limitación basada en la biodegradabilidad de los tensioactivos

1. Con arreglo al presente Reglamento, los tensioactivos y los detergentes que contengan tensioactivos que satisfagan los criterios de biodegradación aeróbica final tal como se estipula en el anexo III podrán ser comercializados sin otras limitaciones relativas a la biodegradabilidad.

2. Cuando un detergente contenga tensioactivos cuyo nivel de biodegradación aeróbica final sea inferior al estipulado en el anexo III, los fabricantes de dichos detergentes para uso industrial o institucional o de dichos tensioactivos para detergentes para uso industrial o institucional podrán solicitar una excepción. La presentación de la solicitud de excepción y la adopción de la correspondiente decisión se harán de conformidad con los artículos 5, 6 y 9.

3. Se medirá el nivel de biodegradabilidad primaria de todos los tensioactivos en detergentes que no superen los ensayos de biodegradación aeróbica final. No se concederá la excepción a los tensioactivos de detergentes cuyo nivel de biodegradabilidad primaria sea inferior al estipulado en el anexo II.

Artículo 5

Concesión de la excepción

1. El fabricante enviará una solicitud de excepción, acompañada de documentación acreditativa de los criterios mencionados en el apartado 1 del artículo 6, a las autoridades competentes del Estado miembro correspondiente, a las que se refiere el apartado 1 del artículo 8, y a la Comisión. Los Estados miembros podrán someter la solicitud de excepción al pago de una tasa a la autoridad competente del Estado miembro. Estas tasas, cuando las haya, se aplicarán de forma no discriminatoria y no superarán el coste de la tramitación de la solicitud.

2. La solicitud incluirá un expediente técnico con toda la información y justificantes necesarios para la evaluación de los aspectos de seguridad relacionados con el uso específico de tensioactivos en detergentes que no cumplan los límites de biodegradabilidad, tal como se establece en el anexo III.

Además de los resultados de los ensayos indicados en el anexo III, el expediente técnico incluirá información y los resultados de ensayos tal como se establece en los anexos II y IV.

Los ensayos establecidos en el punto 4 del anexo IV deberán efectuarse sobre la base de un planteamiento progresivo. Dicho planteamiento se definirá en un documento de orientación técnica que se adoptará de conformidad con el procedimiento mencionado en el apartado 2 del artículo 12, a más tardar el 8 de abril de 2007. En el documento de orientación técnica se especificarán asimismo, si procede, los ensayos a los que deberán aplicarse los principios de prácticas correctas de laboratorio.

3. Las autoridades competentes de los Estados miembros que reciban las solicitudes de excepción de conformidad con los apartados 1 y 2 anteriores examinarán dichas solicitudes, evaluarán su adecuación a las condiciones de excepción e informarán de los resultados a la Comisión en los seis meses siguientes a la fecha de recepción de la solicitud completa.

Si la autoridad competente del Estado miembro lo considera necesario, a efectos de evaluación del riesgo que puede provocar una sustancia o preparado, deberá pedir, en los tres meses siguientes a la fecha de recepción de la solicitud, información adicional o nuevos ensayos de verificación o confirmación, relativos a dicha sustancia o preparado o sus productos de transformación, que hayan sido objeto de notificación o información de acuerdo con el presente Reglamento. El plazo para la evaluación del expediente por la autoridad competente del Estado miembro comenzará solamente una vez que dicho expediente haya sido completado con la información adicional. Si la información solicitada no se proporciona en un plazo de doce meses, la solicitud se considerará incompleta y, por lo tanto, inválida. En tal caso, no será de aplicación el apartado 2 del artículo 6.

En caso de requerirse más información sobre metabolitos, deberían emplearse estrategias de ensayo escalonadas para garantizar el máximo uso de métodos de ensayo *in vitro* y otros métodos de ensayo sin animales.

4. Sobre la base, en particular, de la evaluación realizada por el Estado miembro, la Comisión podrá conceder una excepción de conformidad con el procedimiento a que se refiere el apartado 2 del artículo 12. En caso necesario, antes de conceder la excepción, la Comisión efectuará una evaluación adicional de los aspectos indicados en el apartado 3 del presente artículo. Tomará su decisión en un plazo de doce meses a partir de la fecha de recepción de la evaluación del Estado miembro, excepto en el caso considerado en los apartados 4 y 6 del artículo 5 de la Decisión 1999/468/CE, donde se aplicará un plazo de dieciocho meses.

5. Dichas excepciones podrán autorizar, limitar o restringir estrictamente la comercialización y el uso de tensioactivos como ingredientes en detergentes, dependiendo de los resultados de la evaluación del riesgo complementaria definida en el anexo IV. Podrán incluir un periodo de supresión progresiva de la comercialización y el uso de los tensioactivos como ingredientes en detergentes. La Comisión podrá revisar la excepción en cuanto disponga de la información necesaria que justifique una revisión significativa del expediente técnico incluido en la solicitud de excepción. A este fin, el fabricante facilitará a la Comisión, a petición de ésta, un expediente técnico actualizado en cuanto a los aspectos mencionados en el punto 2 del anexo IV. Sobre la base de esta información actualizada, la Comisión podrá decidir prorrogar, modificar o concluir la excepción. Los apartados 1 a 4 y 6 del presente artículo, así como el artículo 6, se aplicarán *mutatis mutandis*.

6. La Comisión publicará la lista de tensioactivos objeto de excepción, con las condiciones o limitaciones de uso correspondientes, de acuerdo con el anexo V.

Artículo 6

Condiciones para conceder la excepción

1. Para examinar la posibilidad de conceder una excepción, la Comisión deberá atenerse al procedimiento señalado en el apartado 2 del artículo 12 y basarse en los siguientes criterios:

- uso en aplicaciones poco dispersivas, en lugar de en aplicaciones muy dispersivas,
- uso exclusivo en aplicaciones industriales y/o institucionales específicas,
- el riesgo para el medio ambiente o para la salud que supone el volumen de venta y el modo de uso en toda la Comunidad es pequeño en comparación con las ventajas socioeconómicas, incluidas las normas de seguridad alimentaria y de higiene.

2. Mientras la Comisión no decida sobre una solicitud de excepción, el tensioactivo en cuestión podrá seguir comercializándose y utilizándose, siempre que el fabricante pueda demostrar que el tensioactivo ya estaba en uso en el mercado comunitario en la fecha de entrada en vigor del presente Reglamento y que la solicitud de excepción se presentó dentro de un plazo de dos años a partir de dicha fecha.

3. Si la Comisión decide denegar una excepción, tendrá que hacerlo en un plazo de doce meses a partir de la fecha en que haya recibido de un Estado miembro la evaluación a que se refiere el apartado 3 del artículo 5, salvo en el caso considerado en los apartados 4 y 6 del artículo 5 de la Decisión 1999/468/CE, donde se aplicará un plazo de dieciocho meses. Podrá definir un periodo de transición durante el cual se eliminará progresivamente la comercialización y uso del tensioactivo en cuestión. Este periodo transitorio no excederá de dos años a partir de la fecha de la decisión de la Comisión.

4. La Comisión publicará en el anexo VI la lista de los tensioactivos respecto de los que se haya determinado que no cumplen las disposiciones del presente Reglamento.

Artículo 7

Ensayos de tensioactivos

Todos los ensayos a los que se refieren los artículos 3 y 4 y los anexos II, III, IV y VIII se llevarán a cabo de conformidad con las normas mencionadas en el punto 1 del anexo I y conforme a los requisitos aplicables a los ensayos con arreglo al apartado 5 del artículo 10 del Reglamento (CEE) nº 793/93. A estos efectos, será suficiente con aplicar bien la norma EN ISO/IEC o los principios de prácticas correctas de laboratorio, excepto para aquellos ensayos para los cuales dichos principios de prácticas correctas hayan sido declarados obligatorios. En el caso de tensioactivos utilizados en detergentes comercializados con anterioridad a la entrada en vigor de la citada norma, podrán aceptarse de manera individualizada los ensayos existentes realizados conforme a los mejores conocimientos científicos disponibles y a un nivel comparable con el de las normas mencionadas en el anexo I. El fabricante o el Estado miembro podrán someter a la Comisión cualquier caso sobre el cual existan dudas o litigios. Ésta tomará una decisión de conformidad con el procedimiento mencionado en el apartado 2 del artículo 12.

Artículo 8

Obligaciones de los Estados miembros

1. Los Estados miembros designarán la autoridad o autoridades competentes responsables de comunicar e intercambiar información sobre la gestión del presente Reglamento e informarán a la Comisión de la denominación y dirección completas de dichas autoridades.

2. Cada Estado miembro notificará a los demás Estados miembros y a la Comisión la lista de laboratorios autorizados, con su denominación y dirección completas, competentes para la realización de los ensayos exigidos por el presente Reglamento. Los Estados miembros demostrarán la competencia de los citados laboratorios de conformidad con la norma EN ISO/IEC 17025 mencionada en el punto 1 del anexo I. Este requisito se considerará cumplido cuando el Estado miembro compruebe que los laboratorios se ajustan a los principios de las buenas prácticas de laboratorio de conformidad con lo dispuesto en el artículo 2 de la Directiva 2004/9/CE.

3. Cuando la autoridad competente de un Estado miembro tenga motivos para creer que un laboratorio autorizado no posee la competencia a que se refiere el apartado 2, planteará la cuestión en el comité indicado en el artículo 12. Si la Comisión decide que el laboratorio no posee la competencia exigida, retirará el nombre de dicho laboratorio autorizado de la lista mencionada en el apartado 4. En tal caso, será de aplicación el apartado 2 del artículo 15, salvo que los laboratorios afirmen cumplir los requisitos de las buenas prácticas de laboratorio, en cuyo caso se aplicarán las disposiciones sobre incumplimiento previstas en los artículos 5 y 6 de la Directiva 2004/9/CE.

4. La Comisión publicará anualmente en el *Diario Oficial de la Unión Europea* la lista de las autoridades competentes a que se refiere el apartado 1 y la lista de los laboratorios autorizados a que se refiere el apartado 2, en caso de que haya habido modificaciones.

Artículo 9

Información que han de facilitar los fabricantes

1. Sin perjuicio de lo dispuesto en el artículo 17 de la Directiva 1999/45/CE, los fabricantes que comercialicen las sustancias o preparados incluidos en el ámbito de aplicación del presente Reglamento pondrán a disposición de las autoridades competentes de los Estados miembros la siguiente documentación:

- información sobre uno o varios resultados de los ensayos mencionados en el anexo III;
- en el caso de los tensioactivos que no superen los ensayos estipulados en el anexo III y para los cuales se haya solicitado una excepción según lo dispuesto en el artículo 5:
 - i) un expediente técnico con los resultados de los ensayos mencionados en el anexo II,
 - ii) un expediente técnico con los resultados de los ensayos y la información mencionados en el anexo IV.

2. Cuando se comercialicen sustancias o preparados incluidos en el ámbito de aplicación del presente Reglamento, el fabricante será responsable de la adecuada realización de los ensayos correspondientes antes mencionados. Asimismo, dispondrá de documentación sobre los ensayos realizados para demostrar que se cumplen los requisitos del presente Reglamento y que puede beneficiarse de los derechos de propiedad relativos a los resultados de los ensayos, cuando éstos no sean del dominio público.

3. Los fabricantes que comercialicen los preparados a que se refiere el presente Reglamento pondrán a disposición del personal médico, con la mayor brevedad y de manera gratuita, previa solicitud de dicho personal médico, una hoja informativa de ingredientes, tal como establece la sección C del anexo VII.

Lo anterior no afectará al derecho de todo Estado miembro a pedir que la mencionada hoja informativa se ponga a disposición del organismo público al que éste haya encomendado la labor de comunicar dicha información al personal médico.

La información contenida en la hoja informativa será tratada de manera confidencial por el organismo público en cuestión y por el personal médico y será utilizada únicamente con fines médicos.

Artículo 10

Medidas de control

1. Las autoridades competentes de los Estados miembros podrán aplicar a los detergentes comercializados, cuando corresponda, cuantas medidas de control sean necesarias para garantizar que el producto cumple las disposiciones del presente Reglamento. El método de referencia será los métodos analíticos y de ensayo descritos en el anexo VIII. Estas medidas de control no obligarán a los fabricantes a repetir los ensayos realizados por laboratorios que cumplan las condiciones indicadas en el apartado 2 del artículo 8, ni a pagar un ensayo adicional o repetido, siempre que el ensayo inicial haya mostrado la conformidad de los detergentes, o de los tensioactivos utilizados como ingredientes en detergentes, con el presente Reglamento.

2. Cuando exista la duda de si los ensayos realizados conforme a los métodos que figuran en los anexos II, III, IV o VIII han dado resultados positivos falsos, las autoridades competentes del Estado miembro informarán de ello a la Comisión que, de conformidad con el procedimiento establecido en el apartado 2 del artículo 12, deberá verificar dichos resultados y tomar las medidas oportunas.

Artículo 11

Etiquetado

1. Lo dispuesto en el presente artículo se aplicará sin perjuicio de lo dispuesto en materia de clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y preparados peligrosos en la Directiva 67/548/CEE y en la Directiva 1999/45/CE.

2. En los envases en los que se presenten los detergentes para su venta al consumidor deberán consignarse, en caracteres legibles, visibles e indelebles, las indicaciones siguientes:

- a) la denominación común y la denominación comercial del producto;
- b) el nombre o la razón social o la marca registrada y la dirección completa y el número de teléfono del responsable de su comercialización;
- c) la dirección, la dirección electrónica en su caso, y el número de teléfono donde se puede solicitar la hoja informativa mencionada en el apartado 3 del artículo 9.

Idénticas indicaciones deberán figurar en la documentación que acompañe a los detergentes que se transporten a granel.

3. Se indicará en el envase de los detergentes su contenido de acuerdo con las especificaciones establecidas en la sección A del anexo VII, así como las instrucciones de uso y, en su caso, las precauciones especiales que deban adoptarse.

4. Además, los envases de los detergentes vendidos al público en general para su uso como detergente para ropa deberán incluir la información exigida en la sección B del anexo VII.

5. Cuando un Estado miembro exija en su territorio el etiquetado en la lengua o lenguas nacionales, el fabricante y el distribuidor cumplirán este requisito para la información especificada en los apartados 3 y 4.

6. Lo establecido en los apartados 1 a 5 no afectará a las normas nacionales vigentes en virtud de las cuales en los envases en los que se presenten los detergentes para su venta al consumidor no podrán figurar representaciones gráficas de frutas que puedan inducir a error al consumidor en cuanto al uso de productos líquidos.

Artículo 12

Procedimiento de Comité

1. La Comisión estará asistida por un Comité.
2. En los casos en que se haga referencia al presente apartado, serán de aplicación los artículos 5 y 7 de la Decisión 1999/468/CE, observando lo dispuesto en su artículo 8.

El plazo contemplado en el apartado 6 del artículo 5 de la Decisión 1999/468/CE queda fijado en tres meses.

3. El Comité aprobará su reglamento interno.

Artículo 13

Adaptación de los anexos

1. Las modificaciones necesarias para adaptar los anexos se adoptarán conforme al procedimiento considerado en el apartado 2 del artículo 12 y, en la medida de lo posible, se basarán en normas europeas.

2. En particular, las modificaciones o adiciones necesarias para aplicar las disposiciones del presente Reglamento a los detergentes basados en disolventes se adoptarán de conformidad con el procedimiento a que se refiere el apartado 2 del artículo 12.

Artículo 14

Cláusula de libertad de circulación

Los Estados miembros no se ampararán en motivos que se contemplan en el presente Reglamento para prohibir, limitar o impedir la comercialización de detergentes o tensioactivos para detergentes que se ajusten a los requisitos del presente Reglamento.

A la espera de una armonización ulterior, los Estados miembros podrán mantener o establecer normas nacionales relativas a la utilización de fosfatos en los detergentes.

Artículo 15

Cláusula de salvaguardia

1. Si un Estado miembro tiene motivos justificados para considerar que un detergente específico, pese a cumplir los requisitos del presente Reglamento, representa un riesgo para la seguridad o la salud de las personas o los animales, o para el medio ambiente, podrá prohibir provisionalmente o someter temporalmente a condiciones especiales la comercialización en su territorio de dicho detergente.

Informará inmediatamente de ello a la Comisión y a los demás Estados miembros y expondrá los motivos de su decisión.

2. Una vez consultados los Estados miembros o, en su caso, el comité técnico o científico correspondiente de la Comisión, se tomará una decisión sobre el asunto en un plazo máximo de noventa días de conformidad con el procedimiento mencionado en el apartado 2 del artículo 12.

Artículo 16

Revisión

1. A más tardar el 8 de abril de 2007, la Comisión procederá a una evaluación y presentará un informe, y si el caso lo justifica, presentará una propuesta legislativa sobre el uso de fosfatos con vistas a su eliminación gradual o su restricción a determinadas aplicaciones.

2. A más tardar el 8 de abril de 2009, la Comisión llevará a cabo una revisión de la aplicación del presente Reglamento, prestando particular atención a la biodegradabilidad de los tensioactivos, y evaluará, presentará un informe, y si el caso lo justifica, presentará una propuesta legislativa sobre:

- la biodegradación anaeróbica,
- la biodegradación de los principales ingredientes orgánicos no tensioactivos de los detergentes.

*Artículo 17***Legislación que se deroga**

1. Quedan derogadas las siguientes Directivas a partir del 8 de octubre de 2005:

- Directiva 73/404/CEE
- Directiva 73/405/CEE
- Directiva 82/242/CEE
- Directiva 82/243/CEE
- Directiva 86/94/CEE.

2. Queda derogada la Recomendación 89/542/CEE con efectos a partir del 8 de octubre de 2005.

3. Toda referencia a las Directivas derogadas se considerará referida al presente Reglamento.

4. En la fecha de entrada en vigor del presente Reglamento, los Estados miembros derogarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas nacionales adoptadas en virtud de las Directivas mencionadas en el apartado 1 o de la Recomendación mencionada en el apartado 2.

*Artículo 18***Sanciones**

1. A más tardar el 8 de octubre de 2005, los Estados miembros establecerán:

- medidas jurídicas o administrativas apropiadas para tratar cualquier infracción al presente Reglamento, y
- sanciones efectivas, proporcionadas y disuasorias para dicha infracción.

Quedan incluidas medidas que permitan requisar remesas de detergentes que no cumplan con lo dispuesto en el presente Reglamento.

2. Los Estados miembros informarán inmediatamente de ello a la Comisión.

*Artículo 19***Entrada en vigor**

El presente Reglamento entrará en vigor el 8 de octubre de 2005.

El presente Reglamento será obligatorio en todos sus elementos y directamente aplicable en cada Estado miembro.

Hecho en Estrasburgo, el 31 de marzo de 2004.

Por el Parlamento Europeo

El Presidente

P. COX

Por el Consejo

El Presidente

D. ROCHE

ANEXO I

Normas de acreditación, buenas prácticas de laboratorio y protección animal, relativas a los laboratorios competentes y autorizados para prestar el servicio necesario de comprobación del cumplimiento de los requisitos del presente Reglamento y sus anexos por los detergentes1. *Normas aplicables a los laboratorios:*

EN ISO/IEC 17025, Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Directiva 2004/10/CE.

Directiva 86/609/CEE del Consejo.

2. *Normas aplicables a los organismos de acreditación y a las autoridades que controlan las buenas prácticas de laboratorio:*

EN 45003, Sistemas de acreditación de laboratorios de ensayo y calibración. Requisitos generales relativos a su funcionamiento y reconocimiento.

Directiva 2004/9/CE.

ANEXO II

MÉTODOS DE ENSAYO DE BIODEGRADABILIDAD PRIMARIA PARA TENSIOACTIVOS EN DETERGENTES

La biodegradabilidad primaria se mide calculando el nivel de tensioactivos originales restante en los licores biodegradados. Este anexo comienza con una lista de los métodos de ensayo comunes para todas las clases de tensioactivos, seguida en las secciones A a D de los procedimientos de ensayo analítico específicos para cada clase de tensioactivos.

La biodegradabilidad primaria se considerará satisfactoria en un nivel mínimo del 80 %, medida de conformidad con los métodos de ensayo siguientes.

El método de referencia utilizado para los ensayos de laboratorio sobre los tensioactivos según el presente Reglamento se basa en el «procedimiento de ensayo de confirmación» del método de la OCDE, descrito en la sección 1 del Anexo VIII. Se permiten cambios en el procedimiento de ensayo de confirmación, siempre que se ajusten a la norma EN ISO 11733.

MÉTODOS DE ENSAYO

- (1) Método de la OCDE, publicado en el informe técnico de la OCDE del 11 de junio de 1976 «Propuesta de método para la determinación de la biodegradabilidad de los agentes tensioactivos utilizados en los detergentes sintéticos».
- (2) Método en vigor en Francia, aprobado por *arrêté du 24 décembre 1987* publicado en el *Journal officiel de la République française*, de 30 de diciembre de 1987, página 15385, y la norma NF 73-260 (junio de 1981), editada por la *Association française de normalisation* (AFNOR).
- (3) Método en vigor en Alemania, establecido por el *Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln*, de 30 de enero de 1977, publicado en el *Bundesgesetzblatt* de 1977, parte I, página 244, tal como se describe en el Reglamento por el que se modifica dicho Reglamento, de 4 de junio de 1986, publicado en el *Bundesgesetzblatt* de 1986, parte I, página 851.
- (4) Método en vigor en el Reino Unido, llamado *Porous Pot Test*, y descrito en el informe técnico nº 70 (1978) del Water Research Centre.
- (5) «Procedimiento de ensayo de confirmación» del método de la OCDE descrito en la sección 1 del anexo VIII (incluidas posibles modificaciones de las condiciones de desarrollo según propone la norma EN ISO 11733). Éste será también el método de referencia empleado para la resolución de litigios.

A. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LOS TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS

La determinación de los tensioactivos aniónicos en los ensayos se realizará con el análisis de la sustancia activa al azul de metileno (MBAS) de acuerdo con los criterios establecidos en la sección 2 del anexo VIII. En el caso de los tensioactivos aniónicos que no reaccionen al método MBAS antes citado, o si resulta más apropiado por cuestiones de eficacia o precisión, se aplicarán análisis instrumentales específicos apropiados, como la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) o la cromatografía de gases (CG). El fabricante proporcionará a las autoridades nacionales competentes del Estado miembro, a petición de las mismas, muestras del tensioactivo puro en cuestión.

B. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LOS TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS

La determinación de los tensioactivos no iónicos en los ensayos se realizará con el método de la sustancia activa al bismuto (BiAS) de acuerdo con el procedimiento analítico establecido en la sección 3 del anexo VIII.

En el caso de los tensioactivos no iónicos que no reaccionen al método BiAS antes citado, o si resulta más apropiado por cuestiones de eficacia o precisión, se aplicarán análisis instrumentales específicos apropiados, como la CLAR o la CG. El fabricante proporcionará a las autoridades competentes del Estado miembro, a petición de las mismas, muestras del tensioactivo puro en cuestión.

C. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LOS TENSIOACTIVOS CATIONICOS

La determinación de los tensioactivos catiónicos en los ensayos se realizará con el análisis de la sustancia activa al azul de disulfina (DBAS) de acuerdo con los siguientes procedimientos DBAS:

El método usado en la República Federal de Alemania (1989) DIN 38 409 — Ausgabe: 1989-07.

En el caso de los tensioactivos catiónicos que no reaccionen al método de ensayo antes citado, o si resulta más apropiado por cuestiones de eficacia o precisión (que deberán justificarse), se aplicarán análisis instrumentales específicos apropiados, como la CLAR o la CG. El fabricante proporcionará a las autoridades nacionales competentes del Estado miembro, a petición de las mismas, muestras del tensioactivo puro en cuestión.

D. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LOS TENSIOACTIVOS ANFOTÉRICOS

La determinación de tensioactivos anfotéricos en los ensayos se hará mediante análisis utilizando los procedimientos siguientes:

1) Si no hay catiónicos:

Método usado en la República Federal de Alemania (1989) DIN 38 409-Teil 20.

2) En los demás casos:

El método Orange II (Boiteux, 1984).

En el caso de los tensioactivos anfotéricos que no reaccionen a los ensayos antes citados, o si resulta más apropiado por cuestiones de eficacia o precisión (que deberán justificarse), se aplicarán análisis instrumentales específicos apropiados, como la CLAR o la CG. El fabricante proporcionará a las autoridades competentes del Estado miembro, a petición de las mismas, muestras del tensioactivo puro en cuestión.

ANEXO III

MÉTODOS DE ENSAYO DE BIODEGRADABILIDAD FINAL (MINERALIZACIÓN) PARA TENSOACTIVOS EN DETERGENTES

- A. El método de referencia utilizado para los ensayos de laboratorio sobre la biodegradabilidad final de los tensioactivos según el presente Reglamento se basa en la norma EN ISO 14593:1999 (ensayo de espacio de cabeza CO₂)

Los tensioactivos de los detergentes se considerarán biodegradables si el nivel de biodegradabilidad (mineralización), medido de conformidad con uno de los cinco ensayos siguientes ⁽¹⁾, es de al menos un 60 % en un plazo de 28 días:

- 1) Norma EN ISO 14593:1999. Water quality. — Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium. — Method by analysis of inorganic carbon in sealed vessels (CO₂ headspace test). No se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días. (Método de referencia).
- 2) Método de la Directiva 67/548/CEE, Anexo V.C.4.C [ensayo Sturm modificado por evolución de dióxido de carbono (CO₂)]: no se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días.
- 3) Método de la Directiva 67/548/CEE, Anexo V.C.4.E (botella cerrada): no se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días.
- 4) Método de la Directiva 67/548/CEE, Anexo V.C.4.D (respirometría manométrica): no se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días.
- 5) Método de la Directiva 67/548/CEE, Anexo V.C.4.F (Ministerio de comercio internacional e industria de Japón, MITI): no se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días.

- B. Dependiendo de las características físicas del tensioactivo, se podrá utilizar uno de los métodos enumerados a continuación con la adecuada justificación. ⁽²⁾ Es de observar que el criterio de superación de un mínimo del 70 % aplicado para estos métodos se considerará equivalente al mínimo del 60 % mencionado en los métodos incluidos en la sección A. La pertinencia de la utilización de los métodos indicados a continuación se decidirá caso por caso, de acuerdo con el artículo 5 del presente Reglamento.

- 1) Método de la Directiva 67/548/CEE, Anexo V.C.4.A (desaparición del carbono orgánico disuelto COD): no se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días. La biodegradabilidad medida de conformidad con el ensayo se considerará adecuada si alcanza como mínimo el 70 % en un plazo de 28 días.
- 2) Método de la Directiva 67/548/CEE, Anexo V.C.4.B (detección modificada de la OCDE, desaparición del COD): no se utilizará la adaptación previa. No se aplica el principio de los 10 días. La biodegradabilidad medida de conformidad con el ensayo se considerará adecuada si alcanza como mínimo el 70 % en un plazo de 28 días.

Nota: todos los métodos mencionados, tomados de la Directiva 65/548/CEE, pueden consultarse también en la publicación La clasificación, el envasado y el etiquetado de sustancias peligrosas en la Unión Europea. Parte 2: Métodos de ensayo. Comisión Europea 1997. ISBN 92-828-0076-8.

⁽¹⁾ Estos cinco ensayos se consideran los más adecuados para los tensioactivos.

⁽²⁾ Los métodos COD podrían dar resultados para la eliminación y no para la biodegradación final. La respirometría manométrica y el MITI no serán adecuados en algunos casos, ya que la elevada concentración inicial del ensayo podría tener efectos inhibidores.

ANEXO IV

EVALUACIÓN COMPLEMENTARIA DEL RIESGO QUE REPRESENTAN LOS TENSOACTIVOS EN DETERGENTES

En el caso de los tensioactivos para los que exista una evaluación del riesgo medioambiental de conformidad con la Directiva 93/67/CEE, el Reglamento (CEE) n.º 793/93 o el Reglamento (CE) n.º 1488/94, y documentos de orientación técnica, la correspondiente evaluación del riesgo se tendrá en cuenta junto con la evaluación complementaria del riesgo realizada en virtud del presente Reglamento.

La evaluación complementaria del riesgo realizada en el ámbito del presente Reglamento, si existe la probabilidad de que se produzcan metabolitos recalitrantes, se considerará en el contexto de las evaluaciones realizadas de conformidad con la Directiva 93/67/CEE o el Reglamento (CEE) n.º 793/93. Este aspecto se determinará de manera individual y, en particular, según los resultados de los ensayos citados en el punto 3.

El estudio abarcará el componente medioambiental acuático. El comité a que se refiere el apartado 2 del artículo 12 podrá exigir información adicional relacionada con la evaluación del riesgo caso por caso. La información adicional podrá abarcar otros aspectos ambientales como los lodos de depuradora y el suelo. Se adoptará un enfoque escalonado sobre la información requerida para el expediente técnico mencionado en los artículos 5 y 9. Dicho expediente contendrá al menos la información descrita en los siguientes puntos 1, 2 y 3.

No obstante, para minimizar los ensayos y, en particular, para evitar innecesarios ensayos en animales, los estudios adicionales enumerados en el punto 4.2.2 deben exigirse únicamente cuando dicha información sea necesaria y proporcionada. En caso de litigio en lo que se refiere al alcance de la información adicional exigida, podrá tomarse una decisión de conformidad con el procedimiento previsto en el apartado 2 del artículo 12.

Como se señala en el artículo 13, las directrices incluidas en el presente anexo sobre las decisiones de excepción podrán adaptarse según proceda basándose en la experiencia adquirida.

1. *Identificación del tensioactivo (de conformidad con lo dispuesto en la sección A del anexo VII de la Directiva 67/548/CEE)*
 - 1.1. Denominación
 - 1.1.1. Denominación según la nomenclatura de la IUPAC
 - 1.1.2. Otras denominaciones
 - 1.1.3. Número y denominación del CAS (si se dispone de ellos)
 - 1.1.4. Números EINECS ⁽¹⁾ o ELINCS ⁽²⁾ (si se dispone de ellos)
 - 1.2. Fórmula molecular y fórmula estructural
 - 1.3. Composición del tensioactivo
2. *Información sobre el tensioactivo*
 - 2.1. Cantidades del tensioactivo utilizado en detergentes
 - 2.2. La información sobre patrones de uso que aporta la presente sección será suficiente para permitir calcular, de forma aproximada pero realista, la función y la exposición medioambiental al tensioactivo relacionadas con su utilización en detergentes. Incluirá lo siguiente:
 - la importancia de la aplicación (valor para la sociedad)
 - las condiciones de utilización (hipótesis de emisión)
 - el volumen de uso
 - la disponibilidad e idoneidad de alternativas (rendimiento y consideraciones económicas)
 - evaluación de la información medioambiental pertinente.
3. *Información sobre posibles metabolitos recalitrantes*

Se facilitará información sobre la toxicidad de los licores de ensayo. Si no se dispone de datos sobre la identificación de los residuos, podrá solicitarse la información mencionada en el punto 4.2.1, según el riesgo potencial, la importancia y la cantidad del tensioactivo utilizado en detergentes. En caso de que esta información sea contradictoria, se podrá tomar una decisión de conformidad con el procedimiento previsto en el apartado 2 del artículo 12.

⁽¹⁾ Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas Existentes.

⁽²⁾ Lista Europea de Sustancias Químicas Notificadas.

4. Estudios adicionales

4.1. Ensayos de biodegradabilidad

4.1.1. Inóculo preadaptado

Se podrá realizar con un inóculo preadaptado cualquiera de los ensayos descritos en el anexo III con el fin de aportar pruebas sobre la pertinencia de la adaptación previa del tensioactivo.

4.1.2. Ensayos de biodegradabilidad inherente

Se incluirá al menos uno de los ensayos indicados a continuación:

— Método de la Directiva 67/548/CEE, anexo V.C.12 (ensayo SCAS modificado)

— Método de la Directiva 67/548/CEE, anexo V.C.9 (Zahn-Wellens).

No superar el ensayo de biodegradabilidad inherente indicaría un potencial de persistencia, lo que, en términos generales, puede considerarse suficiente para prohibir la comercialización del tensioactivo en cuestión salvo en los casos en que los criterios establecidos en el artículo 6 indiquen que no existe justificación para denegar una excepción.

4.1.3. Ensayos de biodegradabilidad de simulación de lodos activados

Se incluirán los ensayos citados a continuación:

— Método de la Directiva 67/548/CEE anexo V.C.10 (incluidos posibles cambios de las condiciones de funcionamiento según propone la norma EN ISO 11733).

No superar el ensayo de biodegradabilidad de simulación de lodos activados indicaría un potencial de emisión de metabolitos en el tratamiento de las aguas residuales, lo que, en términos generales, puede considerarse como prueba de la necesidad de una evaluación del riesgo más completa.

4.2. Pruebas de toxicidad de los licores de ensayo de biodegradabilidad

La información sobre la toxicidad de los licores de ensayo se referirá a:

4.2.1. Información química y física, tal como:

— identificación del metabolito (y medios analíticos empleados para su obtención);

— propiedades físico-químicas fundamentales: solubilidad en agua, coeficiente de reparto octanol/agua ($\log P_{ow}$), etc.

4.2.2. Efectos sobre los organismos. Ensayos que deberán llevarse a cabo de conformidad con los principios aplicables a las buenas prácticas de laboratorio.

Peces: se recomienda el ensayo del anexo V.C.1 de la Directiva 67/548/CEE

Dafnia: se recomienda el ensayo del anexo V.C.2 de la Directiva 67/548/CEE

Algas: se recomienda el ensayo del anexo V.C.3 de la Directiva 67/548/CEE

Bacterias: se recomienda el ensayo del anexo V.C.11 de la Directiva 67/548/CEE

4.2.3. Degradación

Biótica: se recomienda el ensayo del anexo V.C.5 de la Directiva 67/548/CEE

Abiótica: se recomienda el ensayo del anexo V.C.7 de la Directiva 67/548/CEE. La información que se aportará considerará asimismo el potencial de bioconcentración de los metabolitos y su repartición en la fase sedimentaria.

Además, si se sospecha que algunos metabolitos pueden actuar como perturbadores endocrinos, se recomienda determinar si pueden dar lugar a efectos negativos tan pronto como se disponga de planes de ensayo validados para evaluar dichos efectos negativos.

Nota: todos los métodos mencionados, pueden consultarse también en la publicación La clasificación, el envasado y el etiquetado de sustancias peligrosas en la Unión Europea. Parte 2: Métodos de ensayo. Comisión Europea 1997. ISBN 92-828-0076-8.

ANEXO V

LISTA DE TENSOACTIVOS OBJETO DE EXCEPCIÓN

Se permite la comercialización de los siguientes tensioactivos de detergentes que han superado los ensayos establecidos en el Anexo II, pero no los establecidos en el Anexo III, por excepción según lo estipulado en el artículo 5 y de conformidad con el procedimiento mencionado en el apartado 2 del artículo 12.

Denominación según la nomenclatura de la IUPAC	Número EINECS o ELINCS	Número y denominación del CAS	Limitaciones

EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances) es el Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas Existentes. Dicho catálogo establece la lista definitiva de todas las sustancias que en principio se encontraban en el mercado comunitario el 18 de septiembre de 1981.

ELINCS es la lista de sustancias nuevas según la definición de la Directiva 92/32/CEE del Consejo, de 30 de abril de 1992, por la que se modifica por séptima vez la Directiva 67/548/CEE relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de sustancias peligrosas ⁽¹⁾.

ANEXO VI

LISTA DE TENSOACTIVOS DE DETERGENTES PROHIBIDOS O LIMITADOS

Los siguientes tensioactivos de detergentes no cumplen lo dispuesto en el presente Reglamento:

Denominación según la nomenclatura de la UICPA	Número EINECS o ELINCS	Número y denominación del CAS	Limitaciones

«EINECS» (*European Inventory of Existing Commercial Substances*) es el Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas Existentes. Dicho catálogo establece la lista definitiva de todas las sustancias que en principio se encontraban en el mercado comunitario el 18 de septiembre de 1981.

«ELINCS» es la lista de sustancias nuevas, según la definición de la Directiva 92/32/CEE.

⁽¹⁾ DO L 154 de 5.6.1992, p. 1.

ANEXO VII

ETIQUETADO Y HOJA INFORMATIVA DE INGREDIENTES

A. Etiquetado del contenido

Las siguientes normas sobre el etiquetado se aplicarán a los envases de los detergentes destinados a su venta al público.

Los siguientes intervalos de porcentaje en peso:

- inferior al 5 %
- igual o superior al 5 % pero inferior al 15 %
- igual o superior al 15 % pero inferior al 30 %
- igual o superior al 30 %

se utilizarán para indicar el contenido de los componentes enumerados a continuación si su concentración supera el 0,2 % en peso:

- fosfatos
- fosfonatos
- tensioactivos aniónicos
- tensioactivos catiónicos
- tensioactivos anfotéricos
- tensioactivos no iónicos
- blanqueantes oxigenados
- blanqueantes clorados
- etilendiamino tetraacetato (EDTA) y sus sales
- ácido nitrilotriacético (NTA) y sus sales
- fenoles y fenoles halogenados
- paradiclorobenceno
- hidrocarburos aromáticos
- hidrocarburos alifáticos
- hidrocarburos halogenados
- jabón
- zeolitas
- policarboxilatos.

Las siguientes clases de componentes, si se añaden, deberán figurar siempre en la etiqueta, sea cual sea su concentración:

- enzimas
- desinfectantes.
- blanqueantes ópticos
- perfumes

Los agentes conservantes, si se añaden, deberán figurar en la etiqueta, sea cual sea su concentración, y se utilizará para ello, siempre que sea posible, la nomenclatura común establecida en el artículo 8 de la Directiva 76/768/CEE del Consejo, de 27 de julio de 1976, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de productos cosméticos ⁽¹⁾.

Si se añaden como tales, en concentraciones superiores al 0,01 % en peso, las fragancias alergénicas que figuran en la lista de sustancias de la primera parte del Anexo III de la Directiva 76/768/CEE, como consecuencia de su modificación por la Directiva 2003/15/CE del Parlamento Europeo y del Consejo ⁽²⁾ con el fin de incluir los ingredientes perfumantes alergénicos de la lista establecida en primer lugar por el Comité científico de los productos cosméticos y de los productos no alimentarios (SCCNFP) en su Dictamen SCCNFP/0017/98, deberán figurar en la etiqueta según la nomenclatura de dicha Directiva, al igual que cualesquiera otras fragancias que se añadan ulteriormente a la primera parte del Anexo III de la Directiva 76/768/CEE mediante adaptaciones de dicho Anexo al progreso técnico.

⁽¹⁾ DO L 262 de 27.9.1976, p. 169; Directiva cuya última modificación la constituye la Directiva 2003/83/CE de la Comisión (DO L 238 de 25.9.2003, p. 23).

⁽²⁾ DO L 66 de 11.3.2003, p. 26.

Si el SCCNFP establece posteriormente los límites de concentración individuales en función del riesgo para las fragancias alergénicas, la Comisión deberá proponer la adopción, de conformidad con lo dispuesto en el apartado 2 del artículo 12, de dichos límites para sustituir al límite del 0,01 % antes mencionado.

Los detergentes destinados a su uso en el sector industrial, que no estén a la venta al público, no deberán forzosamente ajustarse a los requisitos anteriores si se proporciona información equivalente mediante fichas de datos técnicos o de datos de seguridad, o mediante otro sistema similar apropiado.

B. Etiquetado de la información sobre dosificación

Tal y como establece el apartado 4 del artículo 11, las siguientes normas sobre el etiquetado se aplicarán a los envases de los detergentes destinados a su venta al público. En el envase de los detergentes vendidos al público en general para su uso como detergente para ropa se incluirá la información siguiente:

- Las cantidades recomendadas y/o las instrucciones de dosificación, expresadas en mililitros o gramos, adecuadas para una carga normal de lavadora, desglosadas para su utilización en agua clasificada por su dureza como blanda, media o dura y previendo procesos de lavado de uno o dos ciclos.
- Para los detergentes de gran potencia, el número de cargas de referencia de lavadora con ropa de «suciedad normal», y, para los detergentes para ropa delicada, el número de cargas de referencia de lavadora con ropa «ligeramente sucia», que se pueden lavar con el contenido del paquete en agua de dureza media, correspondiente a 2,5 mmol CaCO₃/l.
- Si el envase contuviera un vaso de dosificación, éste llevará marcada su capacidad en mililitros o gramos; llevará asimismo marcas que indiquen la dosis de detergente adecuada para una carga de referencia de lavadora según el lavado vaya a hacerse en un agua clasificada por su dureza como blanda, media o dura.

La carga de referencia de una lavadora es de 4,5 kg de ropa seca para los detergentes de gran potencia y de 2,5 kg de ropa seca para los detergentes de potencia normal, según la definición de la Decisión 1999/476/CE de la Comisión, de 10 de junio de 1999, por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a los detergentes para ropa⁽¹⁾. Se considerará que los detergentes son de gran potencia a menos que el fabricante recomiende expresamente su utilización predominante para el cuidado de la ropa, es decir, para lavar en agua fría, fibras delicadas y color.

C. Hoja informativa de ingredientes

Lo dispuesto en esta sección se aplicará al listado de ingredientes en la hoja informativa mencionada en el apartado 3 del artículo 9.

Dicha hoja informativa indicará la denominación del detergente y del fabricante.

Incluirá todos los ingredientes; en orden decreciente por peso, y la lista se dividirá en los siguientes intervalos de porcentaje en peso:

- igual o superior al 10 %
- igual o superior al 1 % pero inferior al 10 %
- igual o superior al 0,1 % pero inferior al 1 %
- inferior al 0,1 %.

Las impurezas no se considerarán ingredientes.

Para cada ingrediente se indicará la denominación química común o la denominación UIPAC⁽²⁾, el número del CAS y, cuando sea posible, la denominación INCI⁽³⁾ y de la Farmacopea Europea.

D. Publicación de la lista de ingredientes

Los fabricantes publicarán en una página web la hoja informativa de ingredientes que se menciona más arriba, a excepción de las siguientes informaciones:

- intervalos de porcentaje en peso,
- constitutivos de perfumes y aceites esenciales,
- constitutivos de agentes colorantes.

Esta obligación no se aplicará a los detergentes para uso industrial o institucional que contengan tensioactivos, ni a los tensioactivos de los detergentes para uso industrial o institucional para los que se disponga ya de fichas de datos técnicos o de datos de seguridad.

⁽¹⁾ DO L 187 de 20.7.1999, p. 52; Decisión cuya última modificación la constituye la Decisión 2003/200/CE (DO L 76 de 22.3.2003, p. 25).

⁽²⁾ Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

⁽³⁾ Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos.

ANEXO VIII

MÉTODOS DE ENSAYO Y MÉTODOS ANALÍTICOS

Los siguientes métodos de ensayo y analíticos se aplican a los procedimientos de control de detergentes comercializados que utilizan los Estados miembros.

1. Método de referencia (ensayo de confirmación)**1.1. Definición**

Este método describe un modelo de laboratorio con lodos activados y decantador secundario diseñado para simular una planta municipal de tratamiento de aguas residuales. Las condiciones descritas se han extraído de las Directivas anteriores al presente Reglamento. Se podrán aplicar a este método condiciones de funcionamiento mejoradas de acuerdo con el estado de la técnica, tal como describe la norma EN ISO 11733.

1.2. 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 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 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 caudalímetro H.

1.3. Agua residual sintética

Para efectuar el presente ensayo, se utilizará agua residual sintética. Se disolverán 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
- y 10 ± 1 mg del tensioactivo.

El agua residual sintética deberá prepararse de nuevo cada día.

1.4. Preparación de las muestras

Los tensioactivos que no formen parte de un preparado se examinarán en su estado original. Para preparar el agua residual sintética se deberá determinar previamente el contenido activo del tensioactivo (1.3).

1.5. Funcionamiento de la instalación

En primer lugar, se llenarán 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 de 2 mg/l, como mínimo. Se impedirá la formación de espuma por medios apropiados. No obstante, no se utilizarán antiespumantes que tengan una acción inhibitoria sobre los lodos activados o que contengan tensioactivos. La bomba E deberá ser regulada de manera que en la cuba de aireación 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 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 fuese 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 del dispositivo de medida*

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

El contenido en tensioactivo (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; de lo contrario, las muestras deberán conservarse, preferentemente por congelación. La concentración se determinará con una precisión de 0,1 mg/l de tensioactivo.

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 tensioactivo 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 sobrepasa 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 19 y 24 °C.

1.7. *Cálculo de la biodegradabilidad*

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

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

La degradabilidad del tensioactivo se calculará tomando la media aritmética de los valores obtenidos en el curso de los 21 días siguientes al periodo inicial y de adaptación, durante los cuales la degradación 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 degradación diarios se calcularán con una precisión de 0,1 %, pero el resultado final se redondeará a números enteros.

En algunos casos, se podrá reducir la frecuencia del muestreo 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.

2. **Determinación de los tensioactivos aniónicos en los ensayos de Biodegradabilidad**

2.1. *Principio*

El método se basa en la propiedad del azul de metileno, colorante catiónico, de formar con los tensioactivos aniónicos sales azules MBAS que pueden extraerse con cloroformo. A fin de evitar las interferencias, la extracción se efectuará, primero, a partir de una solución alcalina procediéndose a continuación a agitar el extracto con una solución ácida de azul de metileno. La absorbencia de la fase orgánica separada se medirá por fotometría a la longitud de onda de absorción máxima de 650 nm.

2.2. *Reactivos y equipo*

2.2.1. Solución tampón pH 10

Disolver 24 g de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) grado analítico y 27 g de carbonato de sodio anhidro (Na₂CO₃) grado analítico en agua desionizada y diluir hasta 1 000 ml.

2.2.2. Solución neutra de azul de metileno

Disolver 0,35 g de azul de metileno grado analítico en agua desionizada y diluir hasta 1 000 ml. Preparar la solución al menos 24 horas antes de su uso. La absorbencia de la fase de cloroformo del ensayo en blanco, comparada con la del cloroformo puro, no deberá sobrepasar 0,015 por 1 cm de espesor de la capa a 650 nm.

2.2.3. Solución ácida de azul de metileno

Disolver 0,35 g de azul de metileno grado analítico en 500 ml de agua desionizada y mezclar con 6,5 ml de H₂SO₄ (d = 1,84 g/ml). Diluir hasta 1 000 ml con agua desionizada. Preparar la solución al menos 24 horas antes de su uso. La absorbencia de la fase de cloroformo del ensayo en blanco, comparada con la del cloroformo puro, no deberá sobrepasar 0,015 por 1 cm de espesor de la capa a 650 nm.

2.2.4. Cloroformo (triclorometano) CHCl₃, grado analítico, recientemente destilado

2.2.5. Metiléster del ácido dodecibencenosulfónico

2.2.6. Solución de hidróxido de potasio en etanol, KOH 0,1 M

2.2.7. Etanol puro, C₂H₅OH

2.2.8. Ácido sulfúrico, H₂SO₄ 0,5 M

2.2.9. Solución de fenoltaleína

Disolver 1 g de fenoltaleína en 50 ml de etanol y añadir 50 ml de agua desionizada agitando continuamente. Eliminar por filtración cualquier precipitado obtenido.

2.2.10. Ácido clorhídrico y metanol: 250 ml de ácido clorhídrico concentrado grado analítico y 750 ml de metanol

2.2.11. Embudo de decantación de 250 ml

2.2.12. Matraz aforado de 50 ml

2.2.13. Matraz aforado de 500 ml

2.2.14. Matraz aforado de 1 000 ml

2.2.15. Matraz de fondo redondo con esmerilado cónico y condensador de reflujo de 250 ml; granulados para facilitar la ebullición

2.2.16. pH-metro

2.2.17. Fotómetro para medidas a 650 nm, con células de 1 a 5 cm

2.2.18. Papel de filtro cualitativo

2.3. Método

Las muestras para analizar no deberán tomarse a través de una capa de espuma.

Después de haber sido cuidadosamente limpiado con agua, el equipo utilizado para el análisis se enjuagará completamente con una solución de ácido clorhídrico y metanol (2.2.10), y con agua desionizada inmediatamente antes de utilizarlo.

Filtrar los afluentes y efluentes de la planta de lodos activados que se vayan a examinar inmediatamente después de efectuado el muestreo. Desechar los primeros 100 ml de los filtrados.

Colocar un volumen medido de la muestra, neutralizado en caso necesario, en un embudo de decantación de 250 ml (2.2.11). El volumen de la muestra deberá contener entre 20 y 150 µg de MBAS. Si el contenido en MBAS fuese menor, se podrán utilizar hasta 100 ml de la muestra. En caso de utilizar menos de 100 ml, se diluirá la muestra en agua desionizada hasta obtener 100 ml. Añadir a la muestra 10 ml de la solución tampón (2.2.1), 5 ml de la solución neutra de azul de metileno (2.2.2) y 15 ml de cloroformo (2.2.4). Agitar la mezcla uniformemente y sin demasiada energía durante un minuto. Después de la separación de fases, se pasará la capa de cloroformo a un segundo embudo de decantación que contenga 110 ml de agua desionizada y 5 ml de solución ácida de azul de metileno (2.2.3). Agitar la mezcla durante un minuto. Hacer pasar la capa de cloroformo a través de un filtro de algodón hidrófilo, previamente lavado con alcohol y empapado de cloroformo, a un matraz aforado (2.2.12).

Extraer, por tres veces, las soluciones alcalinas y ácidas, realizando la segunda y la tercera extracción con 10 ml de cloroformo. Filtrar los extractos combinados de cloroformo a través del mismo filtro de algodón hidrófilo y aforar en el matraz de 50 ml (2.2.12) con el cloroformo utilizado en el segundo lavado del algodón hidrófilo. Medir la absorbencia de la solución de cloroformo con un fotómetro de 650 nm en células de 1 a 5 cm comparándola con la del cloroformo puro. Aplicar todo el proceso a una determinación en blanco.

2.4. *Curva de calibración*

Preparar una solución de calibración a partir de la sustancia patrón metiléster del ácido dodecilbencenosulfónico (tetrapropileno tipo PM 340) después de saponificación en la sal de potasio. La MBAS se expresará como dodecilbencenosulfonato de sodio (PM 348).

Pesar con una pipeta pesadora de 400 a 450 mg de metiléster del ácido dodecilbencenosulfónico (2.2.5) con una aproximación de 0,1 mg en un matraz de fondo redondo y añadir 50 ml de solución de hidróxido de potasio en etanol (2.2.6) y algunos granulados para facilitar la ebullición. Después de montar el condensador de reflujo, hacer hervir durante una hora. Una vez enfriado, lavar el condensador y la junta esmerilada de vidrio con unos 30 ml de etanol y añadir dichos lavados al contenido del matraz. Valorar la solución de ácido sulfúrico hasta la decoloración de la fenoltaleína. Transferir dicha solución a un matraz aforado de 1 000 ml (2.2.14), enrasar con agua desionizada y mezclar.

A continuación volver a diluir una parte de esta solución madre del tensioactivo. Transferir una alícuota de 25 ml a un matraz aforado de 500 ml (2.2.13), enrasar con agua desionizada y mezclar.

Esta solución patrón contiene:

$$\frac{E \times 1,023 \text{ mg MBAS por ml}}{20\,000}$$

donde E es el peso de la muestra en mg.

Para establecer la curva de calibración, extraer 1, 2, 4, 6 y 8 ml de la solución patrón y diluir cada una de dichas tomas hasta 100 ml con agua desionizada. A continuación, proceder como se indica en el punto 2.3 (incluyendo un ensayo de determinación en blanco).

2.5. *Cálculo de los resultados*

La curva de calibración (2.4) indica la cantidad de tensioactivos aniónicos (MBAS) de la muestra. El contenido en MBAS de la muestra se obtendrá mediante la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1\,000}{V} = \text{MBAS mg/l}$$

donde V = el volumen en ml de la muestra utilizada.

Los resultados se expresarán como dodecilbencenosulfonato de sodio (PM 348).

2.6. *Expresión de los resultados*

Los resultados deben expresarse en mg/l MBAS con una precisión de 0,1 mg.

3. **Determinación de los tensioactivos 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 ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{ácido acético glacial}$).

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 mol 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, diluidos con agua hasta obtener 1 000 ml).
- 3.2.4. Metanol, grado analítico, recién destilado, conservado en una botella 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 ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 tartárico grado analítico y 12,4 ml de amoníaco 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 amoníaco diluido: 40 ml de amoníaco grado analítico ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) diluidos con agua hasta obtener 1 000 ml.
- 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. Enrasar con agua.
- 3.2.11. Solución de pirrolidinaditiocarbamato (en lo sucesivo denominada «solución de carbato»): disolver 103 mg de pirrolidina-ditiocarbamato sódico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 de ácido sulfúrico 0,5 M y enrasar con agua a 1 000 ml.

SOLUCIÓN PATRÓN

Mezclar 50 ml de solución madre con 10 ml de H_2SO_4 0,5 M y enrasar con agua a 1 000 ml.

- 3.2.13. Cloruro sódico grado analítico.
- 3.2.14. Equipo para extracción por arrastre con gas (véase la 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 G4.
- 3.2.18. Papeles de filtro circulares de fibra de vidrio de 27 mm de diámetro; diámetro de las fibras: 0,3–1,5 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 indicador de platino pulimentado y 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 10 g de cloruro sódico y 5 g de bicarbonato sódico.

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

En el caso de utilizar una muestra más pequeña, las sales se disolverán 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 el tubo 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 caudalímetro. 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 hay una reducción del volumen de la fase orgánica de más del 20 % por solución en el agua, deberá repetirse la operación vigilando cuidadosamente la velocidad del flujo gaseoso, reduciéndola si fuese necesario.

La fase orgánica se separará y trasvasará completamente a un embudo de decantación. El agua de la fase acuosa que haya 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 al 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 remover la mezcla con un agitador magnético.

A esta solución se le añadirán 30 ml de agente de precipitación (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 haya podido quedar en él.

3.3.3. Disolución del precipitado

El precipitado se disolverá en el crisol filtrante mediante adición de una solución caliente (alrededor de 80 °C) de tartrato amónico (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 (inicialmente, 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.

La velocidad de valoración 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; esto 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 conversión de 0,054.

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

$$(b - c) \times f \times 0,054 = \text{mg de tensioactivo no iónico, expresado como mg de NP 10}$$

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. Expresión de los resultados

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

4. Tratamiento preliminar de los tensioactivos aniónicos para el ensayo

4.1. Notas preliminares

4.1.1. Tratamiento de las muestras

El tratamiento de los tensioactivos aniónicos y de los detergentes, previo a la determinación de la biodegradabilidad primaria por el ensayo de confirmación, será el siguiente:

Productos	Tratamiento
Tensioactivos aniónicos	Sin tratamiento
Detergentes	Extracción alcohólica seguida de separación de los tensioactivos aniónicos mediante intercambio iónico

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

4.1.2. Procedimiento de intercambio iónico

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

Para ello se aplicará una técnica de intercambio iónico que utilice una resina intercambiadora macroporosa y los agentes de elución apropiados que permitan la elución fraccionada. El jabón y los tensioactivos aniónicos y no iónicos podrán, así, aislarse mediante una única operación.

4.1.3. Control analítico

Después de la homogeneización, se determinará el contenido en tensioactivos aniónicos del detergente sintético según el método de análisis de MBAS. El contenido en jabón se determinará 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 aniónicos. Normalmente, se obtendrá un 90 % o más.

4.2. Principio

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

El extracto obtenido con el etanol se evaporará a sequedad y disolverá en una mezcla de isopropanol/agua; a continuación, se hará pasar la solución resultante a través de un dispositivo mixto de intercambio catiónico fuertemente ácido/intercambio aniónico macroporoso, llevándose hasta una temperatura de 50 °C. Esta temperatura será necesaria para impedir la precipitación de los ácidos grasos en un medio ácido.

Los tensioactivos no iónicos se quedarán en el efluente.

Los ácidos grasos del jabón se separarán mediante una extracción con etanol que contenga dióxido de carbono. Los tensioactivos aniónicos en forma de sales de amonio se obtendrán mediante elución con una solución de bicarbonato de amonio en una mezcla de isopropanol/agua. Dichas sales de amonio se utilizarán para el ensayo de biodegradabilidad.

Los tensioactivos catiónicos susceptibles de perturbar el ensayo de biodegradabilidad y el procedimiento analítico se eliminarán mediante el intercambiador catiónico, colocado por encima del intercambiador aniónico.

4.3. Productos químicos y equipo

4.3.1. Agua desionizada

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

4.3.3. Mezcla de isopropanol/agua (50/50 v/v):

— 50 partes en volumen de isopropanol, CH₃CHOH.CH₃

— 50 partes en volumen de agua (4.3.1)

4.3.4. Solución de dióxido de carbono en etanol (aproximadamente 0,1 % CO₂): mediante un tubo de transferencia provisto de un disco de vidrio fritado incorporado, hacer burbujear el dióxido de carbono (CO₂) a través del etanol (4.3.2) durante 10 minutos. La solución se preparará inmediatamente antes de su utilización.

4.3.5. Solución de bicarbonato de amonio (60/40 v/v): 0,3 mol de NH₄HCO₃ en 1 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua constituida por 60 partes en volumen de isopropanol y 40 partes en volumen de agua (4.3.1).

4.3.6. Intercambiador catiónico (KAT), fuertemente ácido, resistente al alcohol (50–100 mesh)

4.3.7. Intercambiador aniónico (AAT), macroporoso, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 mesh) o equivalente

4.3.8. Ácido clorhídrico, 10 % HCl (p/p)

4.3.9. Matraz esférico de fondo redondo de 2 000 ml con esmerilado cónico y condensador de reflujo.

4.3.10. Filtro de succión de 90 mm de diámetro (que se pueda calentar) para filtros de papel

4.3.11. Matraz de filtración al vacío de 2 000 ml

4.3.12. Columnas de intercambio con manta calefactora y grifo: tubo interior de 60 mm de diámetro y de 450 mm de altura (figura 4)

4.3.13. Baño maría

4.3.14. Estufa de secado al vacío

4.3.15. Termostato

4.3.16. Rotavapor

4.4. *Extracción y separación de los tensioactivos aniónicos*

4.4.1. Preparación del extracto

La cantidad de tensioactivos necesaria para el ensayo de biodegradabilidad será de unos 50 g de MBAS.

Normalmente, la cantidad de producto por extraer no sobrepasará 1 000 g; no obstante, podría ser necesario extraer cantidades suplementarias de la muestra. Por razones prácticas, en la mayoría de los casos, la cantidad de producto utilizado en la preparación de los extractos para el ensayo de biodegradabilidad se limitará a 5 000 g.

La experiencia ha demostrado que una serie de extracciones limitadas es preferible a la extracción de una gran cantidad de producto de una sola vez. En lo que a intercambiadores se refiere, las cantidades especificadas serán suficientes para 600 a 700 mmol de tensioactivos y de jabón.

4.4.2. Aislamiento de los componentes solubles en alcohol

Añadir 250 g del detergente sintético a analizar a 1 250 ml de etanol y llevar la mezcla a ebullición, sometién-dola, después, a reflujo durante una hora, sin dejar de agitar. Verter la solución alcohólica caliente en un filtro de succión de poros anchos, llevar a una temperatura de 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 filtra-ción al vacío.

Cuando los productos a analizar sean pastas o líquidos, asegurarse de que la muestra no contenga más de 55 g de tensioactivos aniónicos y 35 g de jabón. Una vez pesada la muestra, evaporar hasta desecación completa. Disolver el residuo en 2 000 ml de etanol y proceder de nuevo según lo indicado más arriba.

En el caso de polvos de escasa densidad aparente (< 300 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 rotavapor. Repetir la operación si se necesita una mayor cantidad de extracto. Disolver el residuo en 5 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua.

4.4.3. Preparación de las columnas de intercambio iónico

COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIONICO

Colocar 600 ml de resina intercambiadora de cationes (4.3.6) en un vaso de 3 000 ml y cubrir añadiendo 2 000 ml de ácido clorhídrico (4.3.8). Dejar reposar durante un mínimo de 2 horas agitando de vez en cuando.

Decantar el ácido y transferir la resina a la columna (4.3.12) mediante agua desionizada. En la columna se colocará un tapón de lana de vidrio desionizada.

Lavar la columna con agua desionizada a una velocidad de flujo de 10–30 ml/min hasta que el efluente esté exento de cloruros.

Desplazar el agua con 2 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua (4.3.3) a una velocidad de flujo de 10–30 ml/min. La columna de intercambio estará lista para la operación.

COLUMNA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

Colocar 600 ml de resina intercambiadora de aniones (4.3.7) en un vaso de 3 000 ml y cubrirla 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. En la columna se colocará un tapón de lana de vidrio desionizada.

Lavar la columna con una solución 0,3 M de bicarbonato de amonio (4.3.5) hasta que quede exenta 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 (4.3.3) a una velocidad de flujo de 10–30 ml/min. Una vez finalizados estos preparativos, la columna de intercambio estará en la forma OH y lista para la operación.

4.4.4. Procedimiento de intercambio iónico

Conectar las columnas intercambiadoras colocándolas de forma que la columna de intercambio catiónico se encuentre por encima de la columna de intercambio aniónico.

Llevar las columnas a la temperatura de 50 °C mediante un termostato.

Calentar 5 000 ml del filtrado obtenido en el punto 4.4.2 hasta 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 (4.3.3).

Para obtener los tensioactivos aniónicos (MBAS), se desconectará la columna KAT. Se procederá, entonces, a la elución de los ácidos grasos del jabón de la columna KAT mediante 5 000 ml de una solución de etanol/CO₂ a 50 °C (4.3.4). El eluyente será desechado.

A continuación, se procederá a la elución de las MBAS de la columna AAT mediante 5 000 ml de solución de bicarbonato de amonio (4.3.5). Evaporar el eluyente hasta desecación con un baño de vapor o en un rotavapor.

Los residuos contienen las MBAS (en forma de sal de amonio) y, en algún caso, productos aniónicos no tensioactivos que no perjudican el ensayo de biodegradabilidad. Añadir agua desionizada hasta obtener un volumen preciso y determinar el contenido en MBAS en una fracción alícuota. La solución se utilizará como solución patrón de los detergentes aniónicos para el ensayo de biodegradabilidad. La solución deberá mantenerse a una temperatura inferior a 5 °C.

4.4.5. Regeneración de las resinas de intercambio iónico

El intercambiador de cationes se tirará después de su uso.

La resina de intercambio aniónico se regenera haciendo pasar a través de la columna una cantidad suplementaria de una solución de bicarbonato de amonio (4.3.5) a una velocidad de flujo de unos 10 ml/min hasta que el efluente quede exento 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 (4.3.3). El intercambiador de aniones podrá utilizarse de nuevo.

5. Tratamiento preliminar de los tensioactivos no iónicos para el ensayo

5.1. Notas preliminares

5.1.1. Tratamiento de las muestras

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

Productos	Tratamiento
Tensioactivos no iónicos	Sin tratamiento
Detergentes	Extracción alcohólica seguida de separación de los tensioactivos no iónicos mediante intercambio iónico

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

5.1.2. Procedimiento de intercambio iónico

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

Para ello se aplicará una técnica de intercambio iónico que utilice una resina intercambiadora de aniones macroporosa y los agentes de elución apropiados que permitan la elución fraccionada. El jabón y los tensioactivos aniónicos y no iónicos podrán, así, aislarse mediante una única operación.

5.1.3. 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 se determinará 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.

5.2. Principio

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

El extracto obtenido con el etanol se evaporará a sequedad 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 catiónico fuertemente ácido/intercambio aniónico macroporoso, llevándose hasta una temperatura de 50 °C. Esta temperatura será necesaria para impedir la precipitación de los ácidos grasos en un 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 catiónico, colocado por encima del intercambiador aniónico.

5.3. Productos químicos y equipo

5.3.1. Agua desionizada

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

5.3.3. Mezcla de isopropanol/agua (50/50 v/v):

— 50 partes en volumen de isopropanol, CH₃CHOH.CH₃

— 50 partes en volumen de agua (5.3.1)

5.3.4. Solución de bicarbonato de amonio (60/40 v/v):

0,3 mol de NH₄HCO₃ en 1 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua constituida por 60 partes en volumen de isopropanol y 40 partes en volumen de agua (5.3.1).

5.3.5. Intercambiador catiónico (KAT), fuertemente ácido, resistente al alcohol (50–100 mesh)

5.3.6. Intercambiador aniónico (AAT), macroporoso, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 mesh) o equivalente

5.3.7. Ácido clorhídrico, 10 % HCl (p/p)

5.3.8. Matraz esférico de fondo redondo de 2 000 ml con esmerilado cónico y condensador de reflujo

5.3.9. Filtro de succión de 90 mm de diámetro (que se pueda calentar) para filtros de papel

5.3.10. Matraz de filtración al vacío de 2 000 ml

5.3.11. Columnas de intercambio con manta calefactora y grifo: tubo interior de 60 mm de diámetro y de 450 mm de altura (figura 4)

5.3.12. Baño maría

5.3.13. Estufa de secado al vacío

5.3.14. Termostato

5.3.15. Rotavapor

5.4. Extracción y separación de los tensioactivos no iónicos

5.4.1. Preparación del extracto

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

En la preparación de los extractos para los ensayos de biodegradabilidad, la cantidad de producto a utilizar no sobrepasará 2 000 g. Por lo tanto, podría ser necesario realizar la operación varias veces con el fin de obtener una cantidad suficiente para dichos ensayos.

La experiencia ha demostrado que una serie de extracciones limitadas es preferible a la extracción de una gran cantidad de producto de una sola vez.

5.4.2. Aislamiento de los componentes solubles en alcohol

Añadir 250 g del detergente sintético 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 poros anchos, llevar a una temperatura de 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 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 rotavapor. Repetir la operación si se necesita una mayor cantidad de extracto. Disolver el residuo en 5 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua.

5.4.3. Preparación de las columnas de intercambio iónico

COLUMNA DE INTERCAMBIO CATIONICO

Colocar 600 ml de resina intercambiadora de cationes (5.3.5) en un vaso de 3 000 ml y cubrir añadiendo 2 000 ml de ácido clorhídrico (5.3.7). Dejar reposar durante un mínimo de 2 horas agitando de vez en cuando.

Decantar el ácido y transferir la resina a la columna (5.3.11) mediante agua desionizada. En la columna se colocará un tapón de lana de vidrio desionizada. Lavar la columna con agua desionizada a una velocidad de flujo de 10–30 ml/min hasta que el efluente esté exento de cloruros.

Desplazar el agua con 2 000 ml de una mezcla isopropanol/agua (5.3.3) 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 (5.3.6) en un vaso y cubrirla 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. En la columna se colocará un tapón de lana de vidrio desionizada.

Lavar la columna con una solución 0,3 M de bicarbonato de amonio (5.3.4) 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 isopropanol/agua (5.3.3) a una velocidad de flujo de 10–30 ml/min. Una vez finalizados estos preparativos, la columna de intercambio estará en forma OH y lista para la operación.

5.4.4. Procedimiento de intercambio iónico

Conectar las columnas intercambiadoras colocándolas de forma que la columna de intercambio cationico se encuentre por encima de la columna de intercambio aniónico. Llevar las columnas a la temperatura de 50 °C mediante un termostato. Calentar 5 000 ml del filtrado obtenido en el punto 5.4.2 hasta 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 (5.3.3).

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

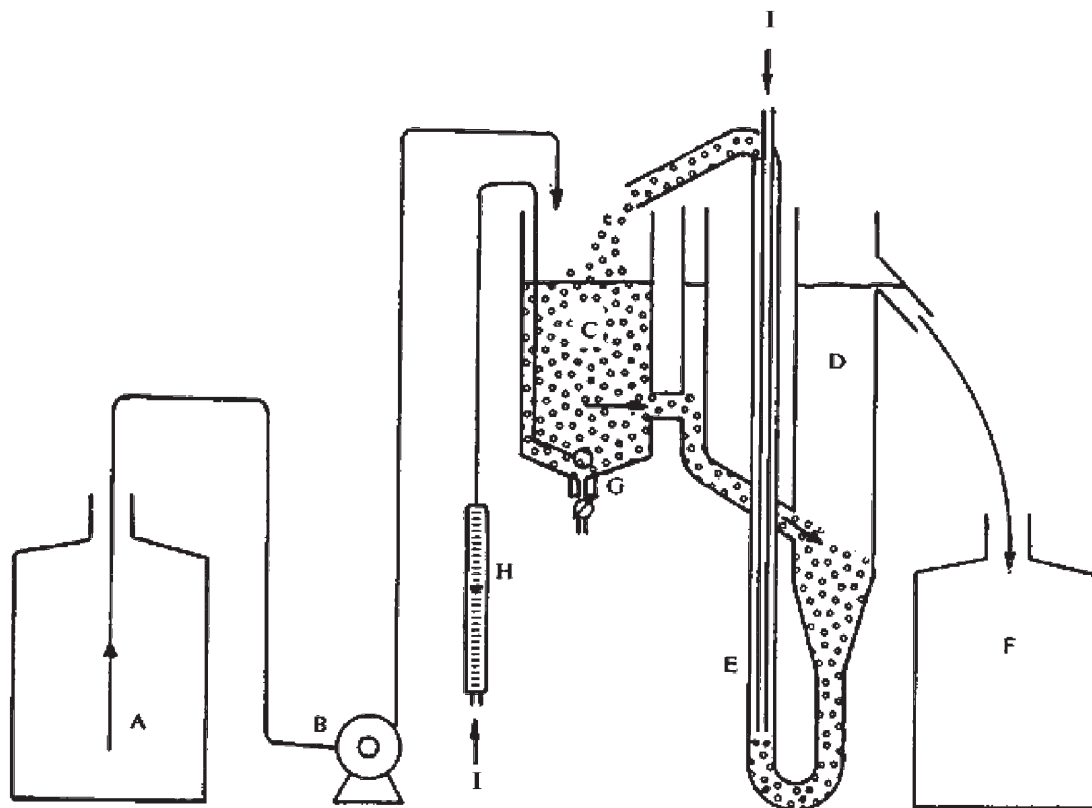
5.4.5. Regeneración de las resinas de intercambio iónico

El intercambiador de cationes se tirará después de su uso.

La resina de intercambio aniónico se regenera haciendo pasar a través de la columna aproximadamente 5 000–6 000 ml de una solución de bicarbonato de amonio (5.3.4) a una velocidad de flujo de unos 10 ml/min hasta que el efluente quede exento 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 (5.3.3). El intercambiador de aniones podrá utilizarse de nuevo.

Figura 1

Planta de lodos activados: generalidades

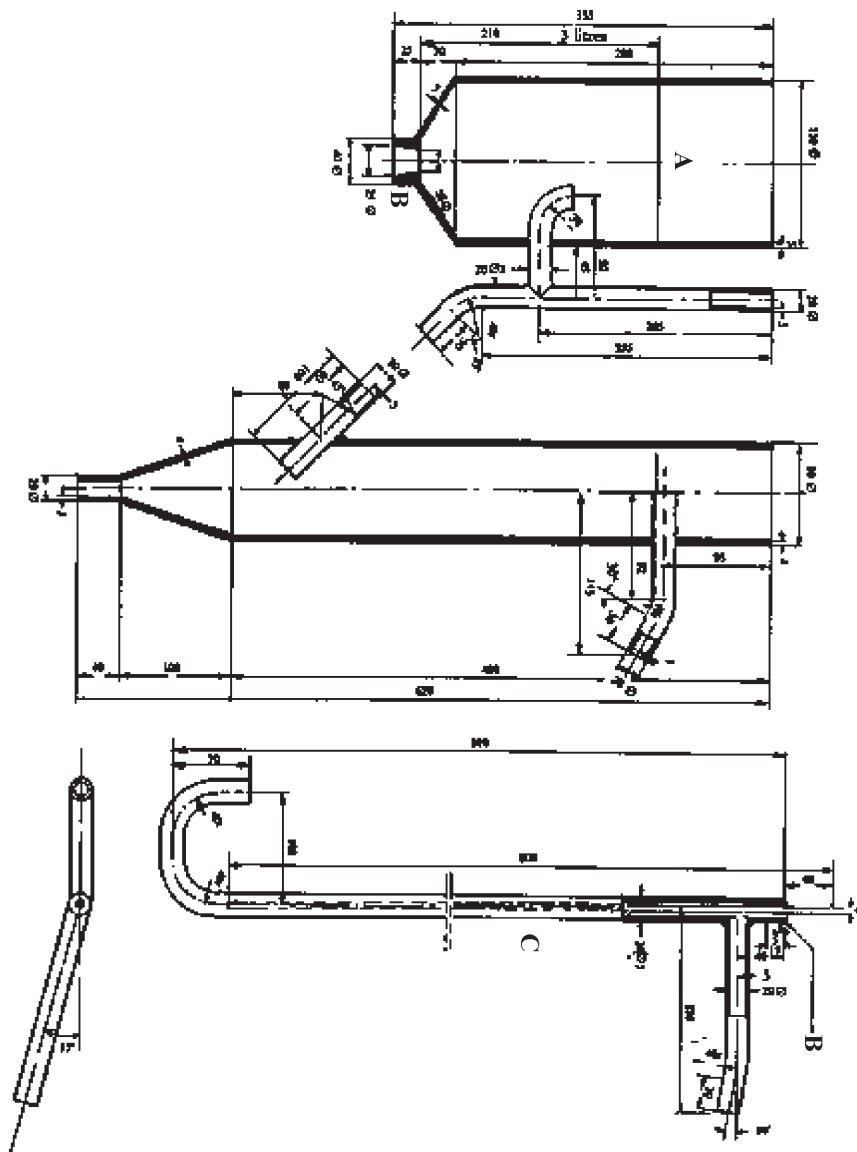


- A. Recipiente de almacenamiento inicial
- B. Bomba dosificadora
- C. Cuba de aireación (capacidad de 3 l)
- D. Decantador
- E. Bomba de aire comprimido
- F. Colector
- G. Dispositivo de aireación de vidrio fritado
- H. Caudalímetro
- I. Aire

Figura 2

Planta de lodos activados: detalle

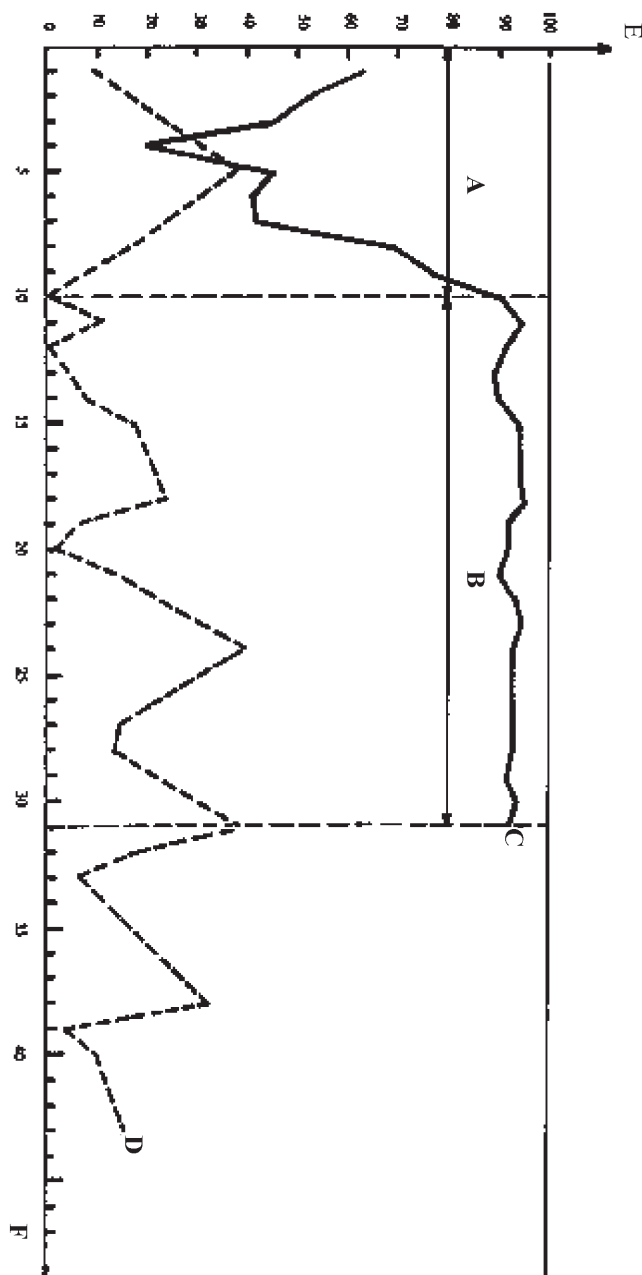
(dimensiones en milímetros)



- A. Nivel del líquido
- B. PVC duro
- C. Vidrio o materia plástica resistente al agua (PVC duro)

Figura 3

Cálculo de la biodegradabilidad. Ensayo de confirmación



- A. Periodo inicial
- B. Periodo usado para el cálculo (21 días)
- C. Tensioactivo fácilmente biodegradable
- D. Tensioactivo difícilmente biodegradable
- E. Biodegradación (%)
- F. Tiempo (días)

Figura 5

Equipo para extracción por arrastre con gas

(dimensiones en milímetros)

