

Ministerio de la Protección Social

Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial

Por la cual se establece el reglamento técnico sobre requisitos que deben cumplir los detergentes y otros productos de limpieza en cuanto a la biodegradabilidad del agente tensioactivo.

El Ministro de la Protección Social, y el Ministro de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, en ejercicio de sus atribuciones legales, en especial las conferidas por las Leyes 9ª de 1979 y Ley 170 de 1994, y

CONSIDERANDO:

Que el artículo 78 de la Constitución Política de Colombia dispone "(...) Serán responsables, de acuerdo con la ley, quienes en la producción y en la comercialización de bienes y servicios, atenten contra la salud, la seguridad y el adecuado aprovisionamiento a consumidores y usuarios. (...)";

Que la LEY 9 DE 1979 (enero 24) por la cual se dictan Medidas Sanitarias, en el TÍTULO I DE LA PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE, establece en los artículos 17, 18, 19 y 20 la investigación de los niveles cuantificables reales de concentración de sustancias y la determinación de sus escalas de biodegradabilidad; efectuar las pruebas de biodegradabilidad en los productos que se expendan en el país; reglamentar el uso de productos no biodegradables; la modificación, remoción o disminución de una sustancia específica y aún prohibir la fabricación, importación y consumo de cualquier sustancia en razón a su peligrosidad para la salud y el ambiente.

Que la LEY 99 DE 1993 (enero 24) por la cual se crea el Ministerio del Medio Ambiente, en el artículo 5, parágrafo 2 ejercerá las funciones en materia de protección del medio ambiente y los recursos naturales renovables que venía desempeñando el Ministerio de Salud.

Que mediante la Ley 170 de 1994 Colombia aprobó el "Acuerdo de la Organización Mundial del Comercio", el cual contiene, entre otros, el "Acuerdo sobre Obstáculos Técnicos al Comercio" que reconoce la importancia de que los países miembros adopten medidas para la protección de los intereses esenciales en materia de seguridad de todos los productos comprendidos los industriales y agropecuarios, dentro de los cuales se encuentran los reglamentos técnicos;

Que de conformidad con lo establecido en el artículo 26 de la Decisión Andina 376 de 1995 y el numeral 2.2 del artículo 2º del Acuerdo sobre Obstáculos Técnicos al Comercio, los reglamentos técnicos se establecen para garantizar, entre otros, los siguientes objetivos legítimos: los imperativos de la seguridad nacional; la protección de la salud o seguridad humana, de la vida o la salud animal o vegetal, o del medio ambiente y la prevención de prácticas que puedan inducir a error a los consumidores;

Que de acuerdo con lo previsto en el Decreto 3466 de 1982, los productores de bienes y servicios sujetos al cumplimiento de normas técnicas oficializadas obligatorias o reglamentos técnicos, serán responsables porque las condiciones de calidad e idoneidad de los bienes y servicios que ofrezcan, correspondan a las previstas en la norma o reglamento;

Que el artículo 7º del Decreto 2269 de 1993 señala que los productos o servicios sometidos al cumplimiento de una norma técnica colombiana obligatoria o un reglamento técnico, deben cumplir con estos independientemente que se produzcan en Colombia o se importen;

Que la Decisión 562 de la Comunidad Andina señala las directrices para la elaboración, adopción y aplicación de los reglamentos técnicos en los países miembros de la Comunidad Andina a nivel comunitario y la Resolución número 03742 de 2001 de la Superintendencia de Industria y Comercio, señala los criterios y condiciones que deben cumplirse para la expedición de un reglamento técnico de carácter obligatorio, cuyo propósito sea el de establecer las características de un producto, servicio o los procesos y métodos de producción, todo lo cual fue tenido en cuenta en la elaboración del reglamento técnico que se establece con la presente resolución;

Que conforme a lo establecido en el artículo 2º del Decreto 1545 de 1998, los detergentes de uso doméstico requieren de registro sanitario para lo cual deben cumplir con los requisitos allí previstos y los que se consagran en el reglamento técnico que se establece con la presente resolución;

Que el reglamento técnico que se establece con la presente resolución, fue notificado a la Organización Mundial del Comercio, OMC, mediante el Documento G/TBT/N/COL/xxx del xx de xxxxxx y sobre el cual xxxx se presentaron observaciones por parte de los países miembros;

Que el artículo 47 del Decreto 205 de 2003 señala que todas las referencias legales vigentes a los Ministerios de Trabajo y Seguridad Social y de Salud, deben entenderse referidas al Ministerio de la Protección Social;

Que los agentes tensioactivos son ingredientes importantes de los detergentes y de otros productos de limpieza, que pueden llegar al medioambiente acuático en pequeñas cantidades después del tratamiento de aguas residuales por tanto deben cumplir con especificaciones definidas con el fin de garantizar una elevada protección medioambiental, especialmente del medio ambiente acuático y para evitar o reducir al mínimo los riesgos durante su uso. Los agentes tensioactivos, también llamados agentes de superficie, están presentes en los detergentes y otros productos de limpieza para reducir la tensión superficial de los líquidos y favorecer así la humectación de las superficies a fin de facilitar la limpieza.

Que en mérito de lo expuesto,

RESUELVE:

CAPITULO I

Objeto y campo de aplicación

Artículo 1°. Objeto. Reforzar la protección del medio ambiente acuático contra los efectos nocivos de sustancias como los agentes tensioactivos presentes en los detergentes y en otros productos de limpieza. Proteger a los consumidores al mejorar la información proporcionada sobre la biodegradabilidad del agente tensioactivo usado en dichos productos.

Artículo 2°. Campo de aplicación. Las disposiciones de la presente resolución se aplicarán a los detergentes y otros productos de limpieza, cuyas partidas arancelarias se establecen en el Anexo B (Normativo).

CAPITULO II

Contenido técnico

Artículo 3°. Definiciones. Para los propósitos de la presente resolución se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Agente 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, microemulsiones o micelas y la adsorción en la interfase agua/sólido.

3.2 Agente tensioactivo aniónico. Compuesto químico que en solución produce iones activos de superficie cargados negativamente.

3.3 Biodegradabilidad. Susceptibilidad que tiene un compuesto o una sustancia química de ser descompuesta por microorganismos. Un factor importante de la biodegradabilidad es la velocidad con que las bacterias, los factores naturales del medio ambiente o ambos, pueden descomponer químicamente dichos compuestos o sustancias químicas.

[ecoetiquetado Europa – NTC 5131]

3.4 Biodegradabilidad aerobia final. Nivel de biodegradación alcanzado cuando el tensioactivo es 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 reconocidos internacionalmente, y nuevos constituyentes celulares microbianos (biomasa).

3.5 Biodegradabilidad fácil, biodegradabilidad inmediata. Clasificación arbitraria de los productos químicos que han pasado algunas de las pruebas de selección especificadas de biodegradabilidad última; estas pruebas son tan rigurosas que se supone que estos compuestos son biodegradables de forma rápida y completamente en el medio acuático en condiciones aerobias.

3.7 Biodegradabilidad primaria. 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 reconocidos.

3.6 Biodegradabilidad intrínseca, biodegradabilidad inherente (*inherent biodegradability*). Clasificación de sustancias químicas para las cuales existe evidencia inequívoca de biodegradación (primaria o última) en cualquiera de los ensayos de biodegradabilidad reconocido.

3.7 Biodegradación primaria (*primary biodegradation*). Cambio estructural (transformación) de un tensioactivo por la acción de 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 reconocidos.

3.8 Biodegradación primaria (*primary biodegradation*). Nivel de degradación obtenido cuando la sustancia de ensayo sufre cualquier cambio estructural, que no sea mineralización, como resultado de la acción microbiana.

3.9 Biodegradación fácil (*“ready” biodegradation*). Nivel de degradación bajo condiciones definidas, que indica que el compuesto de ensayo se considera que probablemente se degrada rápido y por completo bajo condiciones aeróbicas del medio ambiente acuático.

3.10 Biodegradación última; biodegradación final (*ultimate biodegradation*). Nivel de degradación obtenido cuando la sustancia de ensayo es totalmente utilizada por microorganismos dando lugar a la producción de dióxido de carbono, agua, sales minerales y nuevos constituyentes celulares microbianos (biomasa).

3.11 Detergente. Toda sustancia o preparado que contenga agentes 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.

3.11.1 Preparado auxiliar para el lavado. Destinada al prelavado, aclarado o blanqueo de ropa, ropa de casa, etc.

3.11.2 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.).

3.11.3 Otros preparados de limpieza y lavado, destinados a cualquier otro proceso de lavado o limpieza;

3.11.4 Suavizante para ropa. Destinado a modificar el tacto de los tejidos en procesos complementarios a su lavado.

[3.12 Evaluación de la conformidad. Actividad que provee la demostración de que se cumplen los requisitos especificados relativos a un producto, proceso, sistema, persona u organismo.

NOTA 1 La evaluación de la conformidad cubre actividades tales como, el ensayo/prueba, la inspección, la certificación así como la acreditación de organismo de evaluación de la conformidad.

NOTA 2 La expresión “objeto de evaluación de la conformidad” u “objeto” se utiliza para abarcar el material, producto, instalación, proceso, sistema, persona u organismo particular al que se aplican los requisitos especificados en cualquier instancia. Un servicio está cubierto por la definición de producto.

PARÁGRAFO 1. Para el propósito de este reglamento la evaluación de la conformidad del reglamento es el conjunto de actividades necesarias (véase la Nota 1), a las que debe someterse el agente tensioactivo para verificar el cumplimiento de los requisitos establecidos en el reglamento técnico.

3.13 Lavado. Limpieza de ropa, tejidos, vajilla y otras superficies duras.

3.14 Limpieza. Proceso que remueve la materia indeseable.

3.15 Preparado. Mezcla o solución compuesta por dos o más sustancias.

3.16 Porcentaje de biodegradabilidad. Cantidad porcentual de agente tensioactivo biodegradado.

[MERCOSUR/GMC/RES. N° 24/05. REGLAMENTO TÉCNICO MERCOSUR “DETERMINACIÓN DE BIODEGRADABILIDAD DE TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS” (COMPLEMENTACIÓN DE LA RES. GMC N° 25/96).]

3.17 Sustancia. 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.

Artículo 4°. Requisitos.

4.1 Todos los agentes tensioactivos utilizados en los detergentes y demás productos de limpieza que se comercialicen en el país deben ser fácilmente biodegradables o cumplir el ensayo de biodegradabilidad aerobia primaria.

4.1.1 Los productos fácilmente biodegradables deben cumplir con lo establecido en el artículo 5.1 o en la Tabla 1.

4.1.2 La biodegradabilidad aerobia primaria de los agentes tensioactivos se considera satisfactoria en un nivel mínimo del 80 %, medida de conformidad con los métodos de ensayo indicados en el artículo 5.3.

4.1.3 Para evaluar el grado de biodegradabilidad de los alquilbenceno sulfonatos se evalúa la reducción del agente tensioactivo en el ensayo presuntivo de la NTC 4229 (ASTM D2667) y si es igual al 90 % ó mayor, se considera que el material es biodegradable sin ensayo adicional. Si la reducción del agente tensioactivo en el ensayo presuntivo está entre el 80 % y el 90 %, el material debe someterse a un ensayo confirmativo. Si la reducción del agente tensioactivo en el ensayo presuntivo es menor que el 80 %, se considera que el material no es biodegradable. Si es necesario efectuar el ensayo de confirmación, la reducción del agente tensioactivo en este ensayo debe ser al menos del 90 % para que el material se considere adecuadamente biodegradable.

CAPITULO III

Procedimientos administrativos

Artículo 5°. Evaluación de la conformidad y verificación.

5.1 Demostrar la biodegradabilidad fácil o inmediata mediante la revisión de la lista DID (Detergent Ingredient Database Final Report (DID-list), de Europa, versión 2007), en la que el ingrediente tensioactivo debe tener la indicación «R» en la columna sobre biodegradabilidad aerobia correspondiente a la identificación de un producto fácilmente biodegradable en condiciones aerobias o no. Si procede, el solicitante podrá utilizar revisiones posteriores de esta base de datos de los ingredientes de detergentes a medida que estén disponibles

5.2 Para los agentes tensioactivos que no figuren en la Parte A de la lista DID, se debe facilitar la información pertinente procedente de documentación científica u otras fuentes o los resultados de pruebas adecuadas que demuestren que dichos agentes tienen biodegradabilidad primaria o fácil (véanse las Referencias de la [25] a la [28]). Las empresas elaboradoras de productos que utilicen agentes tensioactivos cuya biodegradabilidad sea conocida deben disponer de la información técnica del proveedor como respaldo de su biodegradabilidad.

5.3 La biodegradabilidad primaria se mide calculando el nivel de agentes tensioactivos originales restante en los licores biodegradados, de conformidad con los métodos de ensayo de laboratorio siguientes:

5.3.1 El dictamen del laboratorio en lo referente a los agentes tensioactivos debe basarse en el método de referencia (prueba de confirmación) descrito en el Anexo A (Normativo), basado en el de la OCDE, publicado en el informe técnico de la OCDE del 11 de junio de 1976.

5.3.1.1 Se permiten cambios en el procedimiento de ensayo de confirmación, siempre que se ajusten a la NTC 4256 (ISO 11733).

5.3.2 Se pueden utilizar los siguientes métodos de biodegradabilidad primaria:

5.3.2.1 NF T73-260 Juin 1981, Agents de surface - Détergents - Agents de surface anioniques - Détermination de la biodégradabilité

5.3.2.2 Método en vigor en Alemania, establecido por *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.

5.3.2.2 Método del Reino Unido denominado 'Porous Pot Test', descrito en el documento, Technical Report No 70 (1978) del Water Research Centre.

5.3.3 Métodos analíticos para los agentes tensioactivos aniónicos. La determinación de los agentes tensioactivos aniónicos en los ensayos de biodegradabilidad se deben realizar con base en el análisis de la sustancia activa al azul de metileno (MBAS) (ntc 5604) de acuerdo con los criterios establecidos en el Anexo A (Normativo) literal A.2. En el caso de los agentes 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 del agente tensioactivo aniónico proporcionará a las autoridades nacionales competentes, a petición de las mismas, muestras del agente tensioactivo puro en cuestión.

Parágrafo. Se puede utilizar cualquier otro método de análisis reconocido o validado.

5.3.4 Métodos analíticos para los agentes tensioactivos no iónicos. La determinación de los agentes 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 NTC 4256 (ISO 11733) o en la sección 3 del Anexo VIII del 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) (Véase el anexo I (Informativo) [7], [8]).

En el caso de los agentes 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 cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) o la cromatografía de gases (CG). El fabricante proporcionará a las autoridades competentes, a petición de las mismas, muestras del agente tensioactivo puro en cuestión.

Parágrafo. Se puede utilizar cualquier otro método de análisis reconocido o validado.

5.3.5 Métodos analíticos para los agentes tensioactivos catiónicos. La determinación de los agentes 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 agentes tensioactivos catiónicos que no reaccionen al método de ensayo antes citado, o si resulta más apropiado por cuestiones de eficacia o precisión (que deben justificarse), se aplicará EL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS (TITULACIÓN POR RETROCESO) o 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, a petición de las mismas, muestras del agente tensioactivo puro en cuestión. (8.4.2004 L 104/11 Diario Oficial de la Unión Europea ES).

Parágrafo. Se puede utilizar cualquier otro método de análisis reconocido o validado.

5.3.6 Métodos analíticos para los agentes tensioactivos anfotéricos. La determinación de agentes 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: método Orange II (Boiteux, 1984).

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

Parágrafo. Se puede utilizar cualquier otro método de análisis reconocido o validado.

5.3.7 Los ensayos especificados sobre la biodegradabilidad de los agentes tensioactivos se deben realizar en laboratorios que se ajusten a una norma internacional reconocida, en concreto la norma NTC/ISO/IEC/17025 o a los principios de las prácticas correctas de laboratorio.

5.3.8 El grado de biodegradabilidad de los alquilbenceno sulfonatos se evaluará con base en el método que sirve como un índice de la aptitud del sulfonato para el uso general como agente tensioactivo de la norma NTC 4229 (ASTM D2667).

5.3.9 Los métodos de biodegradabilidad fácil o inmediata se encuentran relacionados en la Tabla 1.

Tabla 1. Requisitos y métodos de biodegradabilidad fácil o inmediata

Tipo de método	Número del método de las guías OCDE	Método ISO/NTC	Directiva Europea
Biodegradabilidad fácil o inmediata, (aerobia) Mínimo 60 % en 28 d			
Ensayo de espacio de cabeza CO ₂ o ensayo de CO ₂ en recipientes cerrados.	310	ISO 14593: Método de referencia.	
Ensayo Sturm modificado (Ensayo de evolución de CO ₂)	301 B	NTC 4449 (ISO 9439)	Directiva 67/548/CEE anexo V.C.4-C
Ensayo de la botella cerrada (respirometría manométrica)	301 D	ISO 10707	Directiva 67/548/CEE anexo V.C.4-E)

Ensayo MITI modificado (I)	301 C	--	Directiva 67/548/CEE anexo V.C.4-F)
Ensayo de respirometría manométrica	301 F	ISO 9408	Directiva 67/548/CEE anexo V.C.4-D
Demanda bioquímica de oxígeno en una botella cerrada, en dos fases! Oxygen Demand in a Two-Phase Closed Bottle Test.	--	ISO 10708	--
Biodegradabilidad fácil o inmediata, mínimo 70 % en 28 d			
Desaparición de carbono orgánico disuelto COD	301 A	ISO 7827	Directiva 67/548/CEE anexo V.C.4-A)
Detección modificada (desaparición del COD)	301 E	ISO 7827	Directiva 67/548/CEE anexo V.C.4-B)

NOTA. Los ensayos de biodegradabilidad fácil o inmediata, sirven como prueba inicial, son relativamente simples, baratos, y se aproximan a las condiciones microbianas comúnmente encontradas en aguas superficiales. Resultados falsos positivos son muy poco probables, pero resultados falsos negativos son bastante comunes. Los ensayos de biodegradabilidad fácil o inmediata más conocidos son la *Prueba de Sturm* y el *MITI-I* (Karsa y Porter, 1995). Los ensayos de biodegradabilidad Inherente o Predictivos, se realizan con niveles más altos de biomasa y nutrientes que la pruebas de biodegradación fácil o inmediata, y por lo tanto tienen una mayor probabilidad de predecir el potencial que tiene una sustancia de ser biodegradada en ambientes con biomasas microbianas altas, como por ejemplo en lodos activados. Un resultado positivo indica que la sustancia es removida, bien sea por absorción o biodegradación, de ambientes aclimatados con biomasas microbianas altas, y la posibilidad de resultados falsos negativos es muy baja. Los ensayos de biodegradabilidad inherente más conocidos son el *SCAS*, *MITI-II*, y *Zahn-Wallens* (Karsa y Porter, 1995).

5.3.10 Cuando sea necesario, los organismos competentes podrán exigir documentación acreditativa y efectuar verificaciones independientes. En caso de que los solicitantes deban presentar declaraciones, documentación, informes de pruebas u otros justificantes que demuestren el cumplimiento de los criterios, se entenderá que dichos documentos podrán ser presentados por el solicitante o, en su caso, su proveedor o proveedores.

Artículo 6°. *Revisión y actualización.* Con el fin de mantener actualizadas las disposiciones del reglamento técnico que se establece con la presente resolución, el Ministerio de la Protección Social y el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, de acuerdo con los avances científicos y tecnológicos nacionales e internacionales aceptados, procederá a su revisión en un término no mayor a cinco (5) años contados a partir de la fecha de su entrada en vigencia, o antes, si se detecta que las causas que motivaron su expedición fueron modificadas o desaparecieron.

Artículo 7°. *Vigilancia y control.* Corresponde al **Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos, Invima** y a las Direcciones Territoriales de Salud, ejercer las funciones de vigilancia y control, para lo cual podrán adoptar las medidas de prevención y sanitarias de seguridad necesarias, así como adelantar los procedimientos y aplicar las sanciones que se deriven de su incumplimiento.

Artículo 8°. *Régimen sancionatorio.* El régimen de sanciones será el establecido en los artículos 576 y 577 de la Ley 9ª de 1979 o en las normas que la modifiquen, adicionen o sustituyan.

Artículo 9. *Vigencia.* De conformidad con el numeral 5 del artículo 9° de la Decisión Andina 562, el reglamento técnico que se establece con la presente resolución, empezará a regir dentro de los **seis (6) meses** siguientes contados a partir de la fecha de su publicación en el **Diario Oficial**, para que los productores de detergentes polvos limpiadores abrasivos de uso doméstico y los demás sectores interesados, puedan adoptar sus procesos y/o productos a las condiciones establecidas en la presente resolución y deroga las disposiciones que le sean contrarias.

Publíquese y cúmplase.

ANEXO A (Normativo)

DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD PRIMARIA DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS

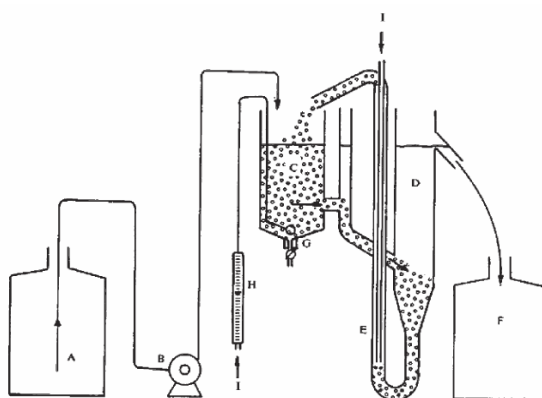
A.1 MÉTODO DE REFERENCIA (PRUEBA DE CONFIRMACIÓN)

A.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. Se podrán aplicar a este método condiciones de funcionamiento mejoradas de acuerdo con el estado de la técnica, tal como describe la NTC 4256 (ISO 11733).

A.1.2 Equipo necesario

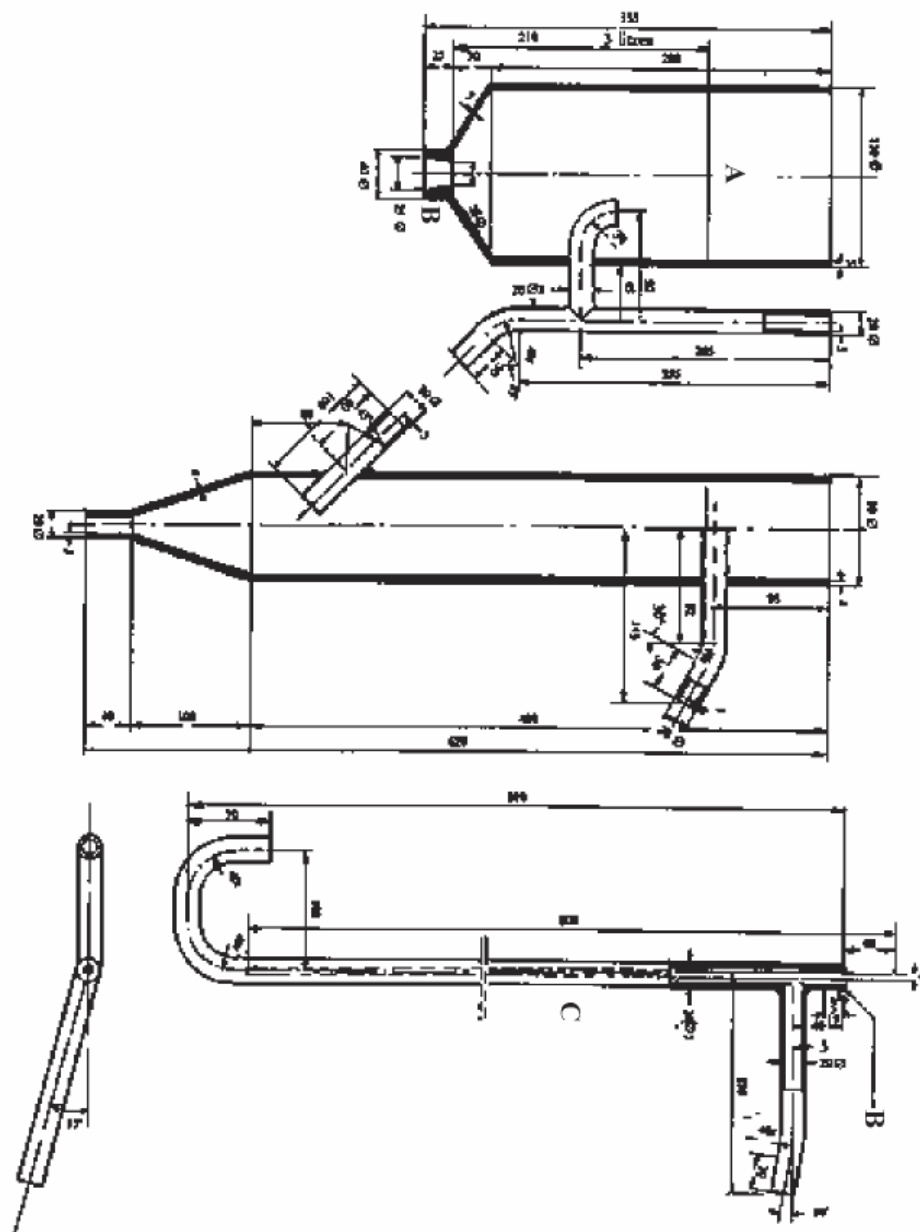
A.1.2.1 El método de medida se basará en el empleo de una pequeña planta de lodos activados, cuyo esquema básico se representa en la Figura A.1 y, de forma más detallada, en la Figura A.2.



Convenciones:

- 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 A.1. Planta de lodos activados: generalidades



(dimensiones en milímetros)

Convenciones

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

Figura A.2. Planta de lodos activados: detalle

A.1.2.2 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.

A.1.2.3 Los recipientes A y F deben ser de vidrio o de un material plástico apropiado y de una capacidad de 24 L, como mínimo. La bomba B debe asegurar un flujo constante de agua residual sintética hacia la cuba de aireación que, durante una operación normal, debe contener unos 3 L de mezcla. En el vértice del cono interior de la cuba C se suspenderá un difusor de vidrio fritado G para la aireación. La cantidad de aire inyectado a través del dispositivo de aireación se controlará con un caudalímetro H.

A.1.3 Agua residual sintética

Para efectuar el presente ensayo, se debe utilizar agua residual sintética. Disuelva 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 de sodio (NaCl),
- 4 mg de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- 28 mg de monohidrógenofosfato de potasio (K_2HPO_4),
- 10 mg \pm 1 mg del agente tensioactivo.

El agua residual sintética debe prepararse de nuevo cada día.

A.1.4 Preparación de las muestras

A.1.4.1 Los agentes tensioactivos que no formen parte de un preparado podrán examinarse en su estado original.

A.1.4.2 Para preparar el agua residual sintética se debe determinar previamente el contenido activo del agente tensioactivo (véase el literal A.1.3).

A.1.5 Funcionamiento de la instalación

A.1.5.1 En primer lugar, se llenará la cuba de aireación C y el decantador D con agua residual sintética. El decantador D debe fijarse a la altura precisa para que el volumen contenido en la cuba de aireación C sea de 3 L.

A.1.5.2 La inoculación se debe efectuar 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 debe 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 pasa a través de la cuba de aireación C a razón de 1 L/h, lo cual equivale a un tiempo medio de retención de 3 horas.

A.1.5.3 Se debe regular 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 debe impedir la formación de espuma por medios apropiados. No obstante, no se utilizarán antiespumantes que tengan una acción inhibitoria sobre el lodo activado o que contengan MBAS. La bomba E se regulará de manera que en la cuba de aireación C el reciclaje del lodo activado procedente del decantador sea continuo y regular. El lodo que se hubiere acumulado en la parte superior de la cuba de aireación C, en el fondo del decantador D, o en el circuito de circulación, debe 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 fuera necesario, de dosis de 2 ml de una solución al 5 % de cloruro férrico.

A.1.5.4 El efluente del decantador D recogido en el colector F permanecerá en el mismo durante 24 h, transcurridas las cuales, y previa homogeneización de la mezcla, se tomará una muestra. Una vez efectuadas estas operaciones se limpiará cuidadosamente el colector F.

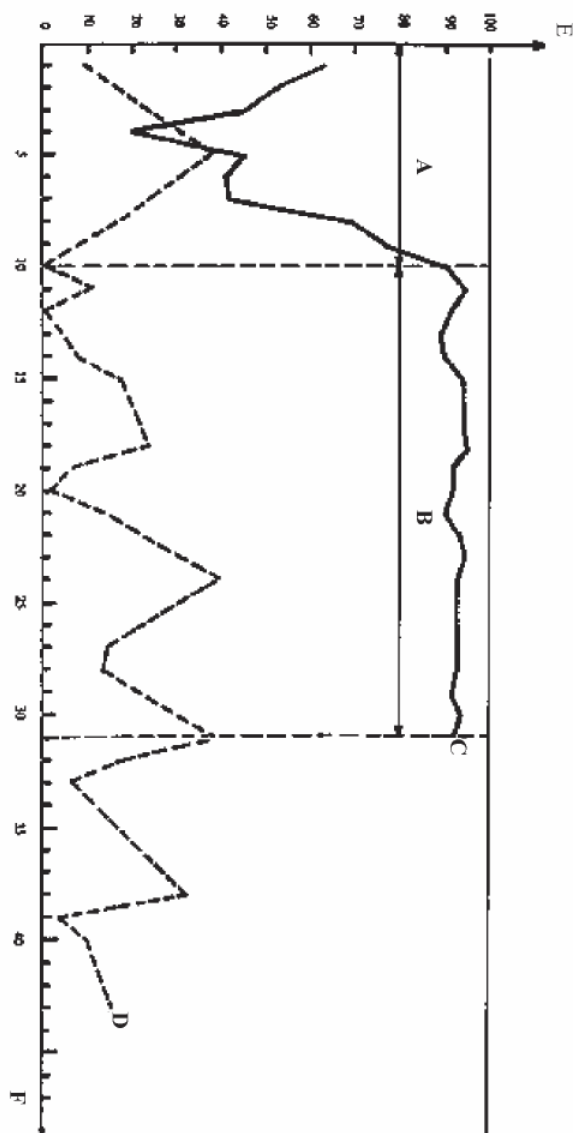
A.1.6 Control del dispositivo de medida

A.1.6.1 Inmediatamente antes de usar el agua residual sintética, determine su contenido de agente tensioactivo (en mg/l).

A.1.6.2 El contenido de agente tensioactivo (en mg/l) del efluente retenido durante 24 h en el colector F se determinará, inmediatamente después de la toma, utilizando el mismo método de análisis, si no se hace esto, las muestras deben preservarse, preferentemente por congelación. Determine la concentración se con una aproximación de 0,1 mg/L de agente tensioactivo.

A.1.6.3 Para comprobar la eficiencia del proceso, determine, al menos dos veces por semana, la demanda química de oxígeno (DQO) o el carbono orgánico disuelto (COD) del afluente 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.

A.1.6.4 La disminución en la DQO o en el COD se estabilizará cuando la biodegradación diaria de la MBAS sea más o menos regular, es decir, al final del período inicial indicado en la Figura A.3.



Convenciones

- A. Período inicial
- B. Período usado para el cálculo (21 días)
- C. Tensioactivo fácilmente biodegradable
- D. Tensioactivo difícilmente biodegradable
- E. Porcentaje de biodegradación (%)
- F. Tiempo (días)

Figura A.3. Cálculo de la biodegradabilidad. Ensayo de confirmación

A.1.6.5 Determine el contenido en materias secas minerales del lodo activado de la cuba de aireación dos veces por semana (en g/l). Si sobrepasa 2,5 g/l, elimine el exceso de lodo activado.

A.1.6.6 Efectúe el ensayo de biodegradación a la temperatura ambiente; dicha temperatura debe ser regular y mantenerse entre 19 °C - 24 °C.

A.1.7 Cálculo de la biodegradabilidad

A.1.7.1 El porcentaje de biodegradación del agente tensioactivo se debe calcular diariamente a partir del contenido de agente tensioactivo (expresado en mg/l) del agua residual sintética y del efluente correspondiente recogido en el colector F.

A.1.7.2 Los valores obtenidos se deben representar gráficamente, según se indica en la Figura A.3.

A.1.7.3 La biodegradabilidad del agente tensioactivo se debe calcular tomando la media aritmética de los valores obtenidos en el curso de los 21 días siguientes al período inicial, durante los cuales la biodegradación debe haber sido regular y la planta debe haber funcionado sin ninguna perturbación. La duración del período inicial de adaptación no debe ser, en ningún caso, superior a seis semanas.

A.1.7.4 Los valores de biodegradación diarios se deben calcular con una precisión de 0,1 %, pero el resultado final se redondeará a números enteros.

A.1.7.5 En algunos casos, se podrá reducir la frecuencia del muestreo pero, para calcular la media, se deben utilizar, como mínimo, los resultados de 14 tomas distribuidas a lo largo del período de 21 días que sigue al período inicial de adaptación.

A.2 DETERMINACIÓN DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN LOS ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD

A.2.1. Principio

El método se basa en la propiedad del azul de metileno, colorante catiónico, de formar con los agentes 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

A.2.2 Reactivos y equipo

A.2.2.1 Solución reguladora de pH 10. Disuelva 24 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) grado analítico y 27 g de carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) grado analítico, en agua desionizada y diluya hasta 1 000 ml.

A.2.2.2 Solución neutra de azul de metileno. Disuelva 0,35 g de azul de metileno grado analítico en agua desionizada y diluir hasta 1 000 ml. Preparar la solución, al menos, 24 h antes de su uso. La absorbencia de la fase cloroformo del ensayo en blanco, comparada con la del cloroformo puro, no debe sobrepasar 0,015 por 1 cm de espesor de la capa a 650 nm.

A.2.2.3 Solución ácida de azul de metileno. Disuelva 0,35 g de azul de metileno grado analítico en 500 ml de agua desionizada y mezcle con 6,5 ml de H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/ml}$). Diluya en 1 000 ml de agua desionizada. Prepare 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 debe sobrepasar 0,015 por 1 cm de espesor de la capa a 650 nm.

A.2.2.4 Cloroformo (triclorometano) CHCl_3 grado analítico, recientemente destilado.

A.2.2.5 Metiléster del ácido dodecibencenosulfónico.

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

A.2.2.7 Etanol puro ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

A.2.2.8 Ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 M).

A.2.2.9 Solución de fenoltaleína. Disuelva 1 g de fenoltaleína en 50 ml de etanol y añadir 50 ml de agua desionizada agitando continuamente. Elimine por filtración cualquier precipitado obtenido.

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

A.2.2.11 Embudo de decantación de 250 ml.

A.2.2.12 Matrices aforados de 50 ml, 500 ml y de 1 000 ml.

A.2.2.13 Matraz de fondo redondo con esmerilado cónico, condensador de reflujo de 250 ml; granulados para facilitar la ebullición.

A.2.2.14 Medidor de pH.

A.2.2.15 Fotómetro para medidas a 650 nm, con celdas de 1 cm a 5 cm.

A.2.2.16 Papel de filtro cualitativo.

A.2.3 Método

A.2.3.1 Las muestras para analizar no deben tomarse a través de una capa de espuma.

A.2.3.2 Después de haber sido cuidadosamente limpiado con agua, el equipo utilizado para el análisis, enjuáguelo completamente con una solución de ácido clorhídrico y de metanol (A.2.2.10), y con agua desionizada inmediatamente antes de utilizarlo.

A.2.3.3 Filtrae los afluentes y efluentes de la planta de lodos activados por examinar inmediatamente después de efectuado el muestreo. Deseche los primeros 100 ml de los filtrados.

A.2.3.4 Pega un volumen medido de la muestra, neutralizado en caso necesario, en un embudo de decantación de 250 ml (A.2.2.1). El volumen de la muestra debe contener entre 20 µg y 150 µg de MBAS. Si el contenido en MBAS fuere menor, se podrán utilizar hasta 100 ml de la muestra. En caso de utilizar menos de 100 ml, diluya la muestra en agua desionizada hasta obtener 100 ml. Añada a la muestra 10 ml de la solución reguladora de pH (A.2.2.1), 5 ml de la solución neutra de azul de metileno (A.2.2.2) y 15 ml de cloroformo (A.2.2.4). Agite la mezcla uniformemente y sin demasiada energía durante un minuto. Después de la separación de fases, pase 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 (A.2.2.3). Agite la mezcla durante un minuto. Haga 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 (A.2.2.12).

A.2.3.5 Extraiga, por tres veces, las soluciones alcalinas y ácidas, realizando la segunda y la tercera extracción mediante 10 ml de cloroformo. Filtre los extractos combinados de cloroformo a través del mismo filtro de algodón hidrófilo y diluya, hasta la marca de 50 ml del matraz (A.2.2.12), con el cloroformo utilizado en el segundo lavado del algodón hidrófilo. Mida 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. Haga un ensayo de determinación en blanco utilizando el proceso.

A.2.4 Curva de calibración

A.2.4.1 Prepare una solución de calibración a partir de la sustancia patrón de metiléster del ácido dodecilbenceno sulfónico (tetrapropileno tio PM 340) después de saponificación en la sal de potasio. La MBAS se expresará en dodecilbenceno sulfonato de sodio (PM 348).

A.2.4.2 Pese con una pipeta pesadora de 400 mg a 450 mg de metilester del ácido dodecilbenceno sulfónico (A.2.2.5) con una aproximación de 0,1 mg en un matraz de fondo redondo y añada 50 ml de solución de hidróxido de potasio y de etanol (A.2.2.6) y algunos granulados para facilitar la ebullición. Después de montar el condensador de reflujo, haga hervir durante una hora. Una vez enfriado, lave el condensador y la junta esmerilada de vidrio con unos 30 ml de etanol y añada dichos lavados al contenido del matraz. Valore la solución de ácido sulfúrico hasta la decoloración de la fenolftaleína. Transfiera dicha solución a un matraz aforado de 1 000 ml (A.2.2.14), enrase con agua desionizada y mezcle.

A.2.4.3 A continuación vuelva a diluir una parte de esta solución madre del agente tensioactivo. Transfiera una alícuota de 25 ml a un matraz aforado de 500 ml (A.2.2.12), enrase con agua desionizada y mezcle.

A.2.4.4 Dicha solución patrón contiene:

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

en donde

E es el peso de la muestra en mg.

A.2.4.5 Para establecer la curva de calibración, extraiga respectivamente 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml y 8 ml de la solución patrón y diluya cada una de dichas tomas hasta 100 ml con agua desionizada. A continuación, proceda como se indica en el punto A.3 (incluyendo un ensayo de determinación en blanco).

A.2.5 Cálculo de los resultados

A.2.5.1 La curva de calibración (A.4) indica la cantidad de agentes tensioactivos aniónicos (MBAS) de la muestra. El contenido en MBAS de la muestra se obtendrá mediante la fórmula siguiente:

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

en donde

V es el volumen en ml de la muestra utilizada.

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

A.2.6. Expresión de los resultados

Los resultados deben expresarse en mg/L de MBAS con una aproximación de 0,1.

A.3. DETERMINACIÓN DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS EN LOS ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD

A.3.1. Principio

Los agentes tensioactivos pueden ser concentrados y aislados mediante el paso de una corriente de gas. En la muestra utilizada, la cantidad de tensioactivo no iónico debe ser del orden de 250 µg — 800 µg. Durante el arrastre, el agente tensioactivo se disolverá en acetato de etilo. Después de la separación de las fases y evaporación del disolvente, el agente tensioactivo no iónico se precipitará en solución acuosa con el reactivo de Dragendorff modificado (KBil4 + BaCl2 + ácido acético glacial). A continuación se procede 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 valora potenciométricamente con una solución de pirrolidinaditiocarbamato a pH 4–5, utilizando un electrodo indicador de platino pulimentado y un electrodo de referencia de calomelano o de plata/cloruro de plata. El método será aplicable a los agentes 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).

A.3.2. Reactivos y equipo

Los reactivos deben prepararse en agua desionizada.

A.3.2.1. Acetato de etilo puro, recién destilado.

A.3.2.2. Bicarbonato sódico NaHCO₃, grado analítico.

A.3.2.3. Ácido clorhídrico (HCl) diluido (20 ml de ácido clorhídrico concentrado, grado analítico, diluidos con agua hasta obtener 1 000 ml).

A.3.2.4. Metanol, grado analítico, recién destilado, conservado en una botella de vidrio.

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

A.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.

A.3.2.6.1. Solución A

Disuelva 1,7 g de nitrato básico de bismuto grado analítico (BiONO₃·H₂O) en 20 ml de ácido acético glacial y complete con agua hasta 100 ml. A continuación, disuelva 65 g de yoduro potásico grado analítico en 200 ml de agua. Mezcle estas dos soluciones en un matraz aforado de 1 000 ml, añada 200 ml de ácido acético glacial (A.3.2.7) y complete el volumen con agua.

A.3.2.6.2. Solución B

Disuelva 290 g de cloruro de bario grado analítico (BaCl₂·2H₂O) en 1 000 ml de agua.

A.3.2.7. Ácido acético glacial de 99 % a 100 % (no usar concentraciones inferiores).

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

A.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.

A.3.2.10. Patrón de acetato regulador de pH: disuelva 40 g de hidróxido de sodio sólido grado analítico, en 500 ml de agua en un vaso y deje enfriar. Añada 120 ml de ácido acético glacial (véase el literal A.3.2.7). Mezcle bien, deje enfriar y transfiera a un matraz aforado de 1 000 ml. Enrase con agua.

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

A.3.2.12. Solución de sulfato de cobre (para normalización de lo establecido en el literal A.3.2.11).

SOLUCIÓN MADRE

Disuelva 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 enrase con agua hasta completar 1 000 ml.

SOLUCIÓN PATRÓN

Mezcle 50 ml de solución madre con 10 ml de H_2SO_4 0,5 M y enrase con agua hasta 1 000 ml.

A.3.2.13. Cloruro sódico grado analítico.

A.3.2.14. Equipo para extracción por arrastre con gas (véase la Figura A.5).

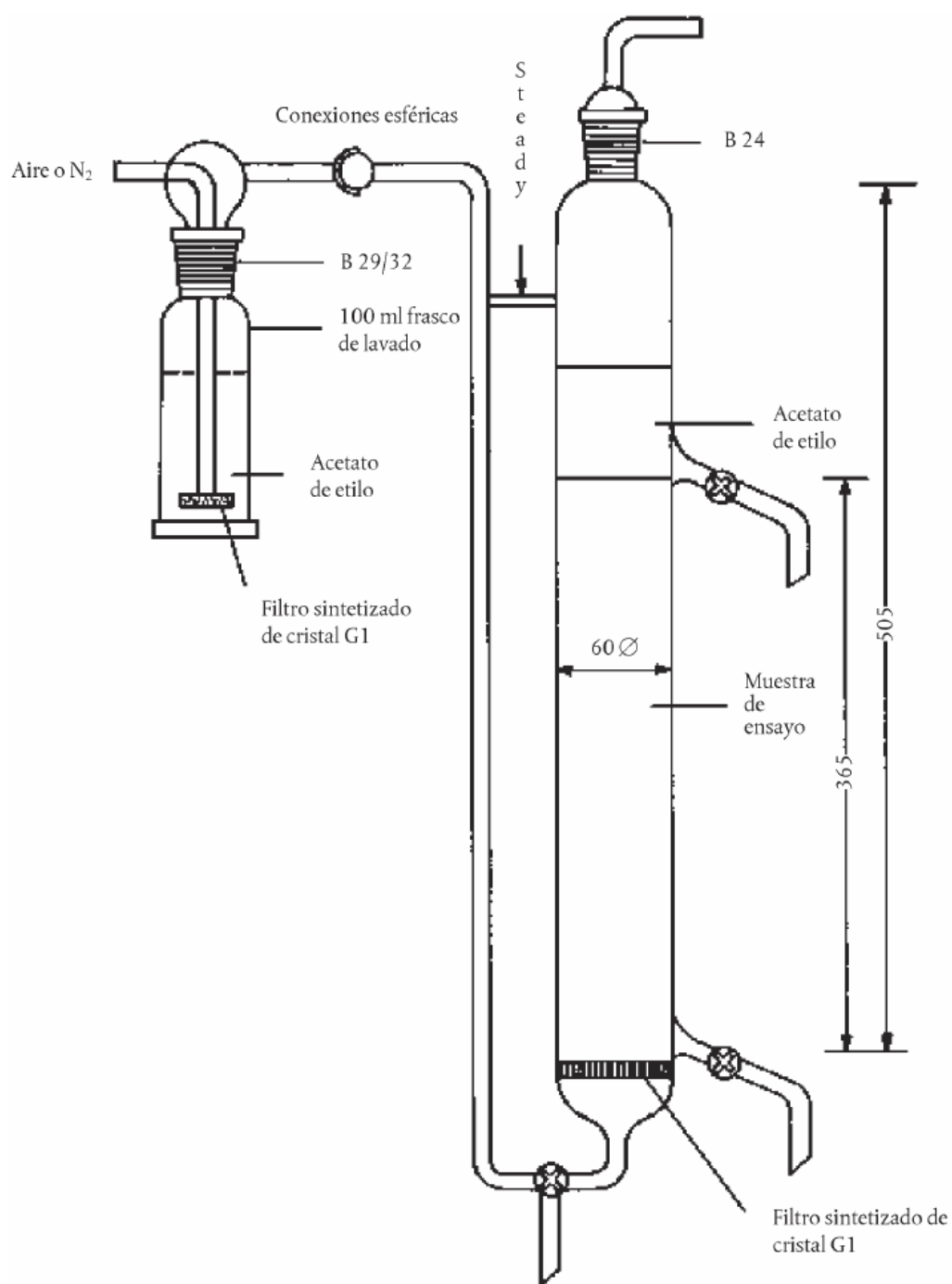


Figura A.5. Equipo para extracción por arrastre con gas

El diámetro de la placa porosa debe ser igual al diámetro interno del cilindro.

A.3.2.15 Embudo de decantación de 250 ml.

A.3.2.16 Agitador magnético con barra magnética de 25–30 mm.

A.3.2.17 Crisol de Gooch, diámetro de la base perforada = 25 mm, tipo G4.

A.3.2.18 Papeles de filtro circulares de fibra de vidrio de 27 mm de diámetro; diámetro de las fibras: 0,3 μm –1,5 μm .

A.3.2.19 Dos matraces para filtrado con adaptadores y juntas de caucho, de 500 ml y 250 ml, respectivamente.

A.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 ml – 25 ml de capacidad, o un equipo manual equivalente.

A.3.3 Método

A.3.3.1 Concentración y separación del agente tensioactivo

Filtre la muestra acuosa a través de un filtro de papel cualitativo. Elimine los 100 primeros ml del filtrado. Coloque 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 µg y 800 µg de tensioactivo no iónico.

Para mejorar la separación, añada 10 g de cloruro sódico y 5 g de bicarbonato sódico. Si el volumen de la muestra sobrepasa los 500 ml, dichas sales incorpore 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, disuelva las sales en 400 ml de agua antes de incorporarlas al aparato de extracción.

Añada agua hasta el nivel de la llave superior. Cuidadosamente añada 100 ml de acetato de etilo encima del agua.

Llene el frasco lavador en el tubo del gas (nitrógeno o aire) hasta sus dos tercios con acetato de etilo. A continuación, haga pasar a través del equipo una corriente de gas de 30 l/h a 60 l/h; es recomendable la utilización de un caudalímetro. Al principio, aumente gradualmente la corriente de gas. El paso del gas debe 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. Corte el paso del gas al cabo de 5 minutos. Si hay una reducción del volumen de la fase orgánica de más del 20 % por solución en el agua, debe repetirse la operación vigilando cuidadosamente la velocidad del flujo gaseoso, reduciéndola si fuese necesario.

Separe la fase orgánica y trasvase completamente a un embudo de decantación. Vierta de nuevo el agua de la fase acuosa que haya pasado al embudo de decantación (únicamente deberían ser unos pocos ml), en el equipo de extracción por arrastre con gas. Filtre la fase de acetato de etilo a través de papel de filtro cualitativo seco en un vaso de 250 ml.

Vierta 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. Traslase 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.

A.3.3.2. Precipitación y filtración

Disuelva el residuo seco (véase el literal A.3.3.1) en 5 ml de metanol, añadir 40 ml de agua y 0,5 ml de HCl diluido (véase el literal A.3.2.3) y remueva la mezcla con un agitador magnético.

Añada a esta solución 30 ml de agente de precipitación (véase el literal A.3.2.6) medidos con una probeta. Después de una agitación repetida se formará el precipitado. Al cabo de 10 minutos de agitación, deje reposar la mezcla durante al menos 5 minutos.

Filtre la mezcla en un crisol de Gooch, cuya base se habrá recubierto con un papel de filtro de fibra de vidrio. A continuación, lave el filtro, bajo succión, con unos 2 ml de ácido acético glacial. Después, lave bien el vaso, la barra imantada y el crisol con ácido acético glacial, del que se necesitarán alrededor de 40 ml–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 debe verter de nuevo en el mismo vaso para su valoración, disolviéndose entonces el precipitado que haya podido quedar en él.

A.3.3.3 Disolución del precipitado

Disuelva el precipitado en el crisol filtrante mediante adición de una solución caliente (alrededor de 80 °C) de tartrato amónico (véase el literal A.3.2.8) en tres dosis de 10 ml cada una. Deje reposar cada dosis durante algunos minutos en el crisol antes de filtrarla en el matraz.

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

En seguida, lave cuidadosamente el crisol, el adaptador y el matraz de filtración con 150 ml – 200 ml de agua, vertiendo el agua de enjuague en el vaso utilizado para la precipitación.

A.3.3.4 Valoración

Agite la solución con un agitador magnético (A.3.2.16) y añada algunas gotas de púrpura de bromocresol (véase el literal A.3.2.5) y la solución de amoníaco diluido (véase el literal A.3.2.9) hasta que vire a violeta (inicialmente, la solución será ligeramente ácida debido al residuo de ácido acético utilizado para el enjuague).

Después, añada 10 ml de regulador de acetato (véase el literal A.3.2.10) y, sumerja los electrodos en la solución, proceda a valorar potenciométricamente con la solución patrón de «carbato» (véase el literal A.3.2.11), estando la punta de la pipeta inmersa en la solución. La velocidad de valoración no debe 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).

A.3.3.5 Determinación en blanco

Al mismo tiempo, proceda 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 véase el literal A.3.3.2. El valor correspondiente al blanco debe permanecer por debajo de 1 ml; de lo contrario, habría que sospechar de la pureza de los reactivos (véanse los literales A.3.2.3, A.3.2.7, A.3.2.8, A.3.2.9 y A.3.2.10), especialmente de su contenido en metales pesados, que deberían ser reemplazados. El valor del blanco se debe tener en cuenta para el cálculo del resultado final.

A.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 (A.3.2.12) con la solución de carbato después de la adición de 100 ml de agua y 10 ml del regulador de acetato (A.3.2.10). Si el consumo en ml fuere igual a «a», el factor «f» se obtendrá de la siguiente manera:

$$f = (10/a),$$

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

A.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 de agentes 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:

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

en donde:

- b es el volumen de «solución de carbato» utilizado para la muestra (ml),
- c es el volumen de «solución de carbato» utilizado para la determinación en blanco (ml),
- f es el factor de la «solución de carbato».

A.3.5 Expresión de los resultados

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

A.4 Tratamiento preliminar de los agentes tensioactivos aniónicos para el ensayo

A.4.1 Notas preliminares

A.4.1.1 Tratamiento de las muestras

El tratamiento de los agentes 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 agentes 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.

A.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 agentes tensioactivos aniónicos del jabón y los agentes 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 agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos podrán, así, aislarse mediante una única operación.

A.4.1.3 Control analítico

Después de la homogeneización, determine el contenido de agente 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 es 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 agentes tensioactivos aniónicos. Normalmente, se obtendrá un 90 % o más.

A.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 agentes 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 agentes 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 agentes 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 agentes 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.

A.4.3 Reactivos y materiales o equipos

A.4.3.1 Agua desionizada

A.4.3.2 Etanol, 95 % fracción en volumen C₂H₅OH (desnaturalizadores permitidos: metiletilcetona o metanol)

A.4.3.3 Mezcla de isopropanol/agua (50/50 fracción en volumen):

— 50 partes en volumen de isopropanol, CH₃CHOH.CH₃

— 50 partes en volumen de agua (A.4.3.1)

A.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 (A.4.3.2) durante 10 minutos. La solución se preparará inmediatamente antes de su utilización.

A.4.3.5. Solución de bicarbonato de amonio (60/40 fracción en volumen): 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 (A.4.3.1).

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

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

A.4.3.8. Ácido clorhídrico, 10 % HCl fracción en peso

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

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

A.4.3.11. Matraz de filtración al vacío de 2 000 ml

A.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 A.4).

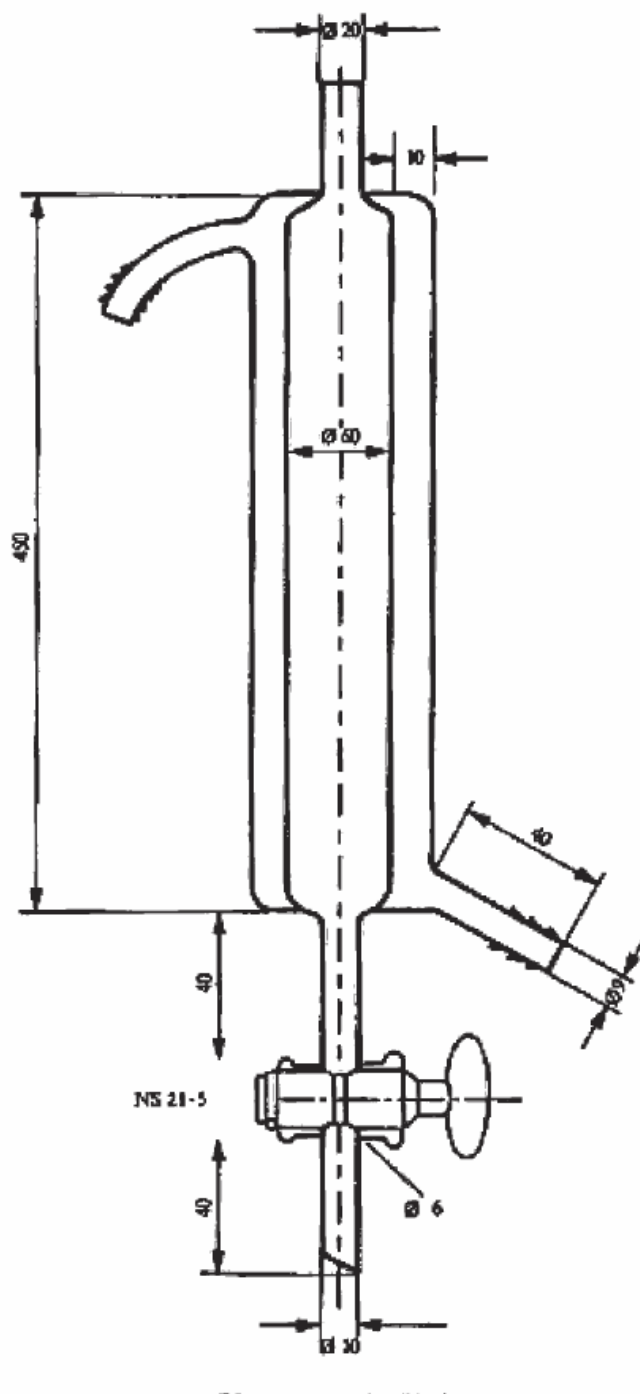


Figura 4. Columna de intercambio calefactora

A.4.4.4 Procedimiento de intercambio iónico

Conecte las columnas intercambiadoras colocándolas de forma que la columna de intercambio catiónico se encuentre por encima de la columna de intercambio aniónico. Lleve las columnas a la temperatura de 50 °C mediante un termostato. Caliente 5 000 ml del filtrado obtenido en el literal A.4.4.2 hasta 60 °C y hágalo pasar a través de ambas columnas a una velocidad de flujo de 20 ml/min. Lave las columnas con 1 000 ml de una mezcla caliente de isopropanol/agua (véase el literal A.4.3.3).

Para obtener los agentes tensioactivos aniónicos (MBAS), desconecte la columna KAT. Proceda, 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 (A.4.3.4). El eluyente debe ser desechado.

A continuación, proceda con la elución de las MBAS de la columna AAT mediante 5 000 ml de solución de bicarbonato de amonio (A.4.3.5). Evapore 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. Añada 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 debe mantenerse a una temperatura inferior a 5 °C.

A.4.4.5 Regeneración de las resinas de intercambio iónico

El intercambiador de cationes se debe desechar 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 (A.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). Lave, a continuación, el intercambiador de aniones con 2 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua (véase el literal A.4.3.3). El intercambiador de aniones podrá utilizarse de nuevo.

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

A.5.1 Notas preliminares

A.5.1.1 Tratamiento de las muestras

El tratamiento de los agentes 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.

A.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 agentes tensioactivos no iónicos del jabón y los agentes 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 agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos podrán, así, aislarse mediante una única operación.

A.5.1.3. Control analítico

Después de la homogeneización, se determinará el contenido de agentes 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 agentes tensioactivos no iónicos. Normalmente, se obtendrá un 90 % o más.

A.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 agentes 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 agentes tensioactivos no iónicos se extraerán del efluente por evaporación.

Los agentes 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.

A.5.3 Productos químicos y equipo

A.5.3.1 Agua desionizada

A.5.3.2 Etanol, 95 % fracción en volumen C_2H_5OH (desnaturalizadores permitidos: metiletilcetona o metanol)

A.5.3.3 Mezcla de isopropanol/agua (50/50 fracción en volumen):

- 50 partes en volumen de isopropanol, $CH_3CHOH.CH_3$
- 50 partes en volumen de agua (véase el literal A.5.3.1)

A.5.3.4 Solución de bicarbonato de amonio (60/40 fracción en volumen):

0,3 mol de NH_4HCO_3 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 (véase el literal A.5.3.1).

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

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

A.5.3.7 Ácido clorhídrico, 10 % HCl fracción en peso

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

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

A.5.3.10 Matraz de filtración al vacío de 2 000 ml

A.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 A.4).

A.5.3.12 Baño de María

A.5.3.13 Estufa de secado al vacío

A.5.3.14 Termostato

A.5.3.15 Rotavapor

A.5.4. Extracción y separación de los agentes tensioactivos no iónicos

A.5.4.1. Preparación del extracto

La cantidad de tensioactivos necesaria para el ensayo de degradación será de aproximadamente 25 g de BiAS. En la preparación de los extractos para los ensayos de biodegradabilidad, la cantidad de producto por utilizar no debe sobrepasar 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 es preferible una serie de extracciones limitadas a la extracción de una gran cantidad de producto de una sola vez.

A.5.4.2. Aislamiento de los componentes solubles en alcohol

Añada 250 g del detergente sintético a analizar a 1 250 ml de etanol y lleve la mezcla a ebullición, sometiéndola, después, a reflujo durante una hora, sin dejar de agitar. Vierta la solución alcohólica caliente en un filtro de succión de poros anchos, lleve a una temperatura de 50 °C y filtre por succión. Lave el matraz y el filtro de succión con unos 200 ml de etanol caliente. Recoja el filtrado y el líquido de lavado en un matraz de filtración al vacío.

Cuando los productos por analizar sean pastas o líquidos, asegúrese de que la muestra no contenga más de 25 g de tensioactivos aniónicos y 35 g de jabón. Una vez pesada la muestra, evapore hasta desecación completa.

Disuelva el residuo en 500 ml de etanol y proceda 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 relación 20:1.

Evapore el filtrado de etanol hasta la desecación completa, preferentemente mediante un rotavapor. Repita la operación si se necesita una mayor cantidad de extracto. Disuelva el residuo en 5 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua.

A.5.4.3 Preparación de las columnas de intercambio iónico

A.5.4.3.1 Columna de intercambio catiónico

Coloque 600 ml de resina intercambiadora de cationes (véase el literal A.5.3.5) en un vaso de 3 000 ml y cubra añadiendo 2 000 ml de ácido clorhídrico (véase el literal A.5.3.7). Deje reposar durante un mínimo de dos horas agitando de vez en cuando.

Decante el ácido y transfiera la resina a la columna (véase el literal A.5.3.11) mediante agua desionizada. Ponga en la columna un tapón de lana de vidrio desionizada. Lave la columna con agua desionizada a una velocidad de flujo de 10 ml/min a 30 ml/min hasta que el efluente esté exento de cloruros. Desplace el agua con 2 000 ml de una mezcla isopropanol/agua (véase el literal A.5.3.3) a una velocidad de flujo de 10 ml/min a 30 ml/min. Una vez finalizados estos preparativos, la columna de intercambio estará lista para la operación.

A.5.4.3.2 Columna de intercambio aniónico

Coloque 600 ml de resina intercambiadora de aniones (véase el literal A.5.3.6) en un vaso y cúbrala añadiendo 2 000 ml de agua desionizada. Deje en espera la resina durante, al menos 2 horas, para que se hinche. Transfiera la resina a la columna mediante agua desionizada. En la columna, coloque un tapón de lana de vidrio desionizada. Lave la columna con una solución 0,3 M de bicarbonato de amonio (véase el literal A.5.3.4) hasta que quede libre de cloruros, para lo cual se requerirán unos 5 000 ml de solución. Lave a continuación con 2 000 ml de agua desionizada.

Desplace el agua con 2 000 ml de una mezcla isopropanol/agua (véase el literal A.5.3.3) a una velocidad de flujo de 10 ml/min – 30 ml/min. Una vez finalizados estos preparativos, la columna de intercambio debe estar en forma OH y lista para la operación.

A.5.4.4. Procedimiento de intercambio iónico

Conecte las columnas intercambiadoras colocándolas de forma que la columna de intercambio catiónico se encuentre por encima de la columna de intercambio aniónico. Lleve las columnas a la temperatura de 50 °C mediante un termostato. Caliente 5 000 ml del filtrado obtenido en el numeral A.5.4.2 hasta 60 °C y hágalo pasar a través de ambas columnas a una velocidad de flujo de 20 ml/min. Lave las columnas con 1 000 ml de una mezcla caliente de isopropanol/agua (véase el literal A.5.3.3).

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

A.5.4.5. Regeneración de las resinas de intercambio iónico

Deseche el intercambiador de cationes después de su uso.

La resina de intercambio aniónico se regenera haciendo pasar a través de la columna aproximadamente de 5 000 ml a 6 000 ml de una solución de bicarbonato de amonio (véase el literal A.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). Lave, a continuación, el intercambiador de aniones con 2 000 ml de una mezcla de isopropanol/agua (véase el literal A.5.3.3). El intercambiador de aniones podrá utilizarse de nuevo.

ANEXO B (Normativo)**PARTIDAS ARANCELARIAS DE LOS PRODUCTO A LOS QUE SE LES APLICA EL PRESENTE REGLAMENTO**

Las siguientes partidas arancelarias se actualizarán conforme a las modificaciones efectuadas al Arancel de Aduanas.

34.01 Jabón; productos y preparaciones orgánicos tensoactivos usados como jabón, en barras, panes, trozos o piezas troqueladas o moldeadas, aunque contengan jabón; productos y preparaciones orgánicos tensoactivos para el lavado de la piel, líquidos o en crema, acondicionados para la venta al por menor, aunque contengan jabón; papel, guata, fieltro y tela sin tejer, impregnados, recubiertos o revestidos de jabón o de detergentes.

34.02 Agentes de superficie orgánicos (excepto el jabón); preparaciones tensoactivas, preparaciones para lavar (incluidas las preparaciones auxiliares de lavado) y preparaciones de limpieza, aunque contengan jabón, excepto las de la partida 34.01.

Fuente: COLOMBIA: DECRETO NUMERO 4589, DEL 27 DE DICIEMBRE DE 2006, POR EL CUAL SE ESTABLECE EL ARANCEL DE ADUANAS, BASADO EN LA NOMENCLATURA ARANCELARIA COMUN DE LOS PAISES MIEMBROS DE LA COMUNIDAD ANDINA (NANDINA - DECISION 653) Disponible en: <http://intranet.comunidadandina.org/Documentos/DInformativos/SGdi865.pdf>