

## MINISTERIO DE EDUCACION Y CIENCIA

**22421** *REAL DECRETO 2021/1985, de 11 de septiembre, por el que se determina que las enseñanzas de Hostelería, rama «Hostelería y Turismo», para Formación Profesional de segundo grado, sean impartidas por el régimen de Enseñanzas Especializadas.*

En virtud de expediente reglamentario, a propuesta del Ministro de Educación y Ciencia y de acuerdo con el informe emitido por la Junta Coordinadora de Formación Profesional y de los Departamentos interesados, previa deliberación del Consejo de Ministros en su reunión del día 11 de septiembre de 1985,

### DISPONGO:

Artículo 1.º El plan de estudios correspondiente al régimen de Enseñanzas Especializadas de carácter profesional, establecido en el artículo 21 del Decreto 707/1976, de 5 de marzo, será de aplicación a las enseñanzas propias de la Especialidad «Hostelería», rama «Hostelería y Turismo», para Formación Profesional de segundo grado.

Art. 2.º A las Enseñanzas Especializadas de carácter profesional, que se determinan en el artículo anterior, serán de aplicación las disposiciones del Decreto 707/1976, de 5 de marzo, así como en cuanto resulte apropiado al régimen de las mismas o con las adaptaciones que sean necesarias, las normas dictadas como complemento o desarrollo del Decreto citado.

### DISPOSICION FINAL

El Ministerio de Educación y Ciencia aprobará las normas precisas, en el ámbito de su competencia, para el desarrollo y aplicación de cuanto se establece en el presente Real Decreto.

Dado en Madrid a 11 de septiembre de 1985.

JUAN CARLOS R.

El Ministro de Educación y Ciencia.  
JOSE MARIA MARAVALL HERRERO

## MINISTERIO DE TRABAJO Y SEGURIDAD SOCIAL

**22422** *ORDEN de 18 de octubre de 1985 por la que se considera en situación asimilada al alta a los trabajadores en desempleo no subsidiado, a efectos de la prestación económica por subnormalidad.*

Ilustrísimos señores:

La Orden de 8 de mayo de 1970 («Boletín Oficial del Estado» del 21), regula la asistencia en la Seguridad Social a los subnormales, estableciendo como requisito para ser beneficiario de la misma, estar en alta en la Seguridad Social o en situación asimilada a la de alta. Los trabajadores desempleados que hayan agotado la prestación o subsidio por desempleo, por transcurso del plazo establecido en la Ley 31/1984, de 2 de agosto, no reúnen dicho requisito. Las especiales circunstancias en que se encuentran estos trabajadores desempleados aconsejan establecer la situación asimilada a la de alta, a efectos de ser beneficiario de la asistencia a subnormales que presta la Seguridad Social, para los trabajadores que hayan agotado por transcurso del plazo la prestación o subsidio por desempleo.

En su virtud, a propuesta de la Secretaría General para la Seguridad Social, y en uso de las facultades que confiere el artículo 95, apartado 2, de la Ley General de la Seguridad Social, de 30 de mayo de 1974, para establecer nuevas situaciones de asimilación al alta para determinadas contingencias,

Este Ministerio ha dispuesto lo siguiente:

Artículo 1.º Los trabajadores que hayan agotado por transcurso del plazo la prestación o subsidio por desempleo se considerarán en situación asimilada a la de alta, a efectos de la protección

por asistencia a los subnormales, establecida por la Orden de 8 de mayo de 1970 («Boletín Oficial del Estado» del 21), en los términos y condiciones que se regulan en la presente Orden, siempre que reúnan los siguientes requisitos:

- Haber agotado la prestación o subsidio por desempleo.
- Permanecer inscrito en una Oficina de Empleo.
- No haber rechazado oferta de colocación adecuada desde el momento en que se produjo la extinción de la correspondiente prestación o subsidio.
- No tener derecho a la asistencia en la Seguridad Social a los subnormales por cualquier causa.

Art. 2.º 1. La situación asimilada al alta, a los efectos previstos en la presente Orden, se acreditará mediante la presentación ante las Direcciones Provinciales del Instituto Nacional de Servicios Sociales (INSERSO), u Organismos correspondientes de las Comunidades Autónomas que tengan transferidas competencias en esta materia, certificación expedida por el Instituto Nacional de Empleo (INEM), en la que se haga constar que el interesado reúne los requisitos a), b) y c) del artículo anterior. Una vez reconocido el derecho del beneficiario deberá aportar, trimestralmente, certificaciones del INEM de que el trabajador continúa reuniendo los requisitos previstos en las letras b) y c) previamente citadas.

2. El trabajador que ya fuera beneficiario de la asistencia a los subnormales, antes de agotar la prestación o subsidio por desempleo, deberá presentar la certificación en el plazo de quince días siguientes a aquel en que agotó la prestación o subsidio por desempleo, a los efectos de que no se le extinga el derecho a la asistencia a los subnormales. En caso contrario, el derecho nacerá a partir del momento en que formule la nueva solicitud.

Art. 3.º El derecho a la asistencia a los subnormales se extinguirá por no reunir los beneficiarios los requisitos establecidos en el artículo 1.º, apartados b) y c) de la presente Orden, o por las causas previstas en el artículo 9 de la Orden de 8 de mayo de 1970.

### DISPOSICION TRANSITORIA

Lo establecido en la presente Orden será de aplicación a los trabajadores que, con anterioridad a la entrada en vigor de la misma, se encuentren en la situación a que se refiere el artículo 1.º, previa solicitud, acompañada de la certificación a que se refiere el artículo 2.º, 1, ante las Direcciones Provinciales del INSERSO u Organismos correspondientes de las Comunidades Autónomas que tengan transferidas competencias en estas materias.

### DISPOSICION FINAL

Se faculta a la Secretaría General para la Seguridad Social para resolver cuantas cuestiones puedan plantearse en la aplicación de lo dispuesto en la presente Orden, que entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

Lo que comunico a VV. II. para su conocimiento y efectos.  
Madrid, 18 de octubre de 1985.

ALMUNIA AMANN

Ilmos. Sres. Subsecretario y Secretario general para la Seguridad Social.

## MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

**22423** *ORDEN de 5 de septiembre de 1985 sobre actualización de la determinación de la biodegradabilidad de agentes tensioactivos.*

Ilustrísimo señor:

La Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de detergentes (detergentes sintéticos y jabones de lavar), aprobada por Real Decreto 2816/1983, de 11 de noviembre, en el artículo 7, se ocupa de la biodegradabilidad, aunque sin detallar los aspectos que en este sentido deben cumplir los productos tensioactivos.

Por otra parte, la legislación hasta ahora vigente sobre determinación de la biodegradabilidad de productos tensioactivos utilizados en la preparación de los detergentes, data de 1969 (Orden del Ministerio de Industria de 24 de febrero de 1969).

Desde aquella fecha hasta hoy día han tenido lugar importantes avances técnico-científicos, en el campo de la determinación de la

biodegradabilidad de los productos tensioactivos, lo cual, unido a diversos compromisos internacionales contraídos por nuestro país, hace aconsejable proceder a una actualización de las disposiciones legales españolas en ese ámbito.

De entre los varios métodos existentes en la actualidad se ha adoptado el aprobado por la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), que fue publicado por dicha Organización el 11 de junio de 1976.

En su virtud, a propuesta de la Dirección General de Industrias Químicas, de la Construcción, Textiles y Farmacéuticas, este Ministerio ha tenido a bien disponer:

**Primero.**—Definición. A los efectos de la presente Orden se entiende por agente tensioactivo aquella sustancia química que contenga en su estructura un resto hidrófobo y otro hidrófilo, y que, al disolverse en agua, se absorba preferentemente en la superficie. Ha de cumplir además con la doble condición de:

a) Provocar una disminución de la tensión superficial de la solución.

b) Agregarse formando micelas a partir de un cierto valor de concentración, y de forma tal que para este valor de la concentración y superiores la tensión superficial de la solución permanezca constante.

**Segundo.**—Los tensioactivos, tanto aniónicos como no-iónicos, que sean comercializados o utilizados en el territorio nacional, habrán de cumplir la condición de poseer un grado de biodegradabilidad igual o superior al 80 por 100 determinado por el método que se detalla en el anexo I de esta disposición.

**Tercero.**—Los ensayos para determinar la biodegradabilidad de los tensioactivos deberán efectuarse en los laboratorios que sean oficialmente acreditados por la Administración para este cometido, de acuerdo con el Real Decreto 2584/1981, de 18 de septiembre, por el que se aprueba el Reglamento General de las Actuaciones del Ministerio de Industria y Energía en el campo de la normalización y homologación.

**Cuarto.**—La presente Orden entrará en vigor a los seis meses de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado», excepto para los agentes tensioactivos que se citan en el anexo II, los cuales no estarán sujetos a las condiciones establecidas en el artículo 2.º hasta el 31 de diciembre de 1990.

**Quinto.**—A partir de la entrada en vigor de la presente Orden queda derogada la Orden de 24 de febrero de 1969, así como todas las disposiciones de igual o inferior rango, en lo que se opongan a lo establecido en la misma.

Lo que comunico a V. I. para su conocimiento y efectos.  
Madrid, 5 de septiembre de 1985.

MAJO CRUZATE

Ilmo. Sr. Director general de Industrias Químicas, de la Construcción, Textiles y Farmacéuticas.

## ANEXO I

**Método para la determinación de la biodegradabilidad de los agentes tensioactivos aniónicos y no-iónicos empleados en la fabricación de detergentes**

### 1. INTRODUCCION

Este método consta de dos ensayos, que difieren entre sí en el fundamento en el que se basan y en la información que proporcionan respecto a la biodegradabilidad del producto a ensayar:

- Un ensayo estático del tipo «matraz abierto».
- Un ensayo dinámico basado en la simulación de las condiciones existentes en las plantas de tratamiento de tipo biológico de aguas residuales.

El ensayo estático es relativamente rápido, simple y puede usarse simultáneamente para varios productos; permite una fácil y rápida selección inicial entre los productos a examinar, en cuanto a su biodegradabilidad.

El ensayo dinámico reproduce más fielmente las condiciones existentes en una planta de tratamiento biológico de aguas residuales. En contrapartida, requiere un equipo más complejo y es de una duración más larga, de varias semanas.

Estos ensayos se aplicarán a los tensioactivos aniónicos y no-iónicos de la siguiente forma:

- Se utilizará el ensayo estático para hacer una primera selección, aceptando los productos cuya biodegradabilidad determinada mediante este ensayo sobrepase el porcentaje mínimo requerido.
- Se utilizará el ensayo dinámico como ensayo de confirmación para aquellos productos que hayan sido rechazados mediante el

ensayo anterior: para estos productos, este ensayo dinámico será el que se tomará en consideración para determinar su biodegradabilidad.

### 2. APLICACION A TENSIOSACTIVOS ANIONICOS Y A TENSIOSACTIVOS NO-IONICOS

2.1 Para los tensioactivos aniónicos el seguimiento del proceso de biodegradación se hará por un método analítico basado en la formación de sales con azul de metilo solubles en cloroformo y su resultado se expresará como sulfonato de dodecilbenceno lineal.

2.2 Para los tensioactivos no-iónicos, el seguimiento del proceso de biodegradación se hará por un método analítico basado en la formación de un precipitado con tetraiodo-bismutato de bario (método de Wickbold). El procedimiento se refiere específicamente a compuestos etoxilados y propóxidos que sean solubles en agua, lo que comprende a la mayoría de los tensioactivos no-iónicos utilizados en la actualidad.

### 3. ENSAYO ESTATICO (ENSAYO DE SELECCION)

3.1 *Campo de aplicación del ensayo y posibles interferencias.*—Este ensayo únicamente puede aplicarse a los tensioactivos aniónicos o no-iónicos, bien sea aislados o contenidos en productos comerciales.

Ciertas sustancias químicas presentes en las disoluciones o en el aire pueden inhibir la actividad de los microorganismos, retrasando el proceso de biodegradación o influyendo en el resultado final. Entre estas sustancias pueden citarse, por ejemplo, álcalis fuertes, metales tóxicos, bactericidas y disolventes orgánicos. Incluso los propios tensioactivos pueden inhibir la actividad de los microorganismos si se encuentran presentes en concentraciones suficientemente elevadas.

Los compuestos alcalinos y otras sustancias presentes en algunos productos detergentes pueden influir sobre el valor del pH. Por esta razón, el ensayo debe llevarse a cabo sobre soluciones tamponadas, empleando un extracto purificado que contenga el componente tensioactivo del producto (véase capítulo 5).

3.2 *Fundamento del ensayo.*—Una determinada cantidad del tensioactivo del producto previamente tratado se disuelve en un medio inorgánico (solución nutriente mineral) (3.3.2), de forma que se obtenga una disolución de 5 mg/l de tensioactivo.

La disolución se inocula con una pequeña cantidad de microorganismos aerobios de una población mixta y aireada, a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , hasta que el contenido en tensioactivo descienda hasta un nivel constante. Los tensioactivos aniónicos se determinan como sustancias activas al azul de metileno (de aquí en adelante denominados abreviadamente como MBAS). Los tensioactivos no-iónicos se determinan como sustancias activas al yoduro de bismuto por el método Wickbold (de aquí en adelante denominados abreviadamente como BIAS). El procedimiento se comprueba por medio de dos patrones aniónicos, tanto cuando se trata de tensioactivos aniónicos como de tensioactivos no-iónicos.

#### 3.3 Reactivos.

3.3.1 Agua desionizada o destilada.—Para uso general como disolvente, empleése agua desionizada o destilada, exenta de sustancias tóxicas (cobre especialmente).

3.3.2 Disolución nutriente.—A un litro de agua (3.3.1) añádase 1 ml de cada una de las siguientes disoluciones:

- (a)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : 8,5 g.  
 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ : 21,75 g.  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 33,4 g.  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 1,7 g.  
Agua (2.3.1): 100 ml.

El pH de esta solución debe ser 7,2.

(b) 22,5 g de  $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 1.000 ml de agua (3.3.1).

(c) 27,5 g de  $\text{CaCl}_2$  disueltos en 1.000 ml de agua (3.3.1).

(d) 0,25 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 1.000 ml de agua (3.3.1).

Esta disolución ha de ser preparada inmediatamente antes de su uso. Los productos deben ser de grado analítico.

3.3.2 Disolución de cloruro mercúrico.—Disolución de  $\text{HgCl}_2$  al 1 por 100 en agua (3.3.1).

#### 3.4 Patrones de biodegradabilidad.

3.4.1 Patrón de tensioactivo aniónico «blando».—El producto Marlon A, que es un sulfonato de alquilbenceno lineal comercial, ha sido adoptado como patrón «blando». En las condiciones de este ensayo, la biodegradabilidad de este producto es alrededor del 92 por 100.

3.4.2 Patrón de tensioactivo aniónico «duro».—Se requiere un sulfonato de alquil-benceno poco biodegradable del tipo del sulfonato de tetrapropil-benceno ramificado (TBS).

Bajo las condiciones de este ensayo la biodegradabilidad de este producto oscila del 0 al 35 por 100.

3.4.3 Patrones de tensioactivos no-iónicos.-Si bien se ha estudiado la elección de un tensioactivo no-iónico apropiado para usarlo como patrón de biodegradabilidad, en la actualidad no hay todavía experiencia suficiente que permita hacer esta elección.

### 3.5 Preparación de las muestras.

3.5.1 Los tensioactivos que no forman parte de preparaciones se pueden ensayar en su estado original. Deben determinarse los contenidos en MBAS o BIAS con objeto de poder preparar las disoluciones (M) para el ensayo.

3.5.2 Los productos formulados han de ser analizados previamente con el fin de determinar sus contenidos en MBAS y/o BIAS y jabón. Para ello, deberán someterse a una extracción alcohólica de acuerdo con las siguientes instrucciones:

3.5.2.1 Realizar la extracción alcohólica si la muestra contiene menos jabón que MBAS o BIAS (ver capítulo 5).

3.5.2.2 Realizar la extracción alcohólica y eliminación del jabón si la muestra contiene más jabón que MBAS o BIAS.

3.5.2.3 Posteriormente, efectuar la separación de los tensioactivos aniónicos (MBAS) y no-iónicos (BIAS).

3.6 Preparación de la muestra y de la solución patrón.-Se utilizará como solución de partida una solución de 1 g/l de MBAS o BIAS (1). A partir de ésta, se prepara otra disolución que contenga 5 mg/l y a la que se determinará su contenido en MBAS o BIAS. Esta etapa es necesaria para asegurarse que la concentración está en el intervalo de mayor precisión de la determinación. La disolución (1) se usa para preparar la solución de ensayo según se describe en el apartado 3.9.

3.7 Inoculación.-En un principio, se puede considerar apropiada cualquier fuente que proporcione microorganismos aeróbios de una población mixta. Los porcentajes de biodegradación de los patrones «blando» y «duro» deben ser de alrededor del 92 por 100 y del 0 al 35 por 100, respectivamente, para cualquier inóculo utilizado (ver 3.4.1). La cantidad de inóculo necesaria para cumplir esta condición depende principalmente de la actividad biológica de su fuente de procedencia.

Es esencial comprobar experimentalmente el inóculo cuando el método se use por primera vez o cuando se cambie la naturaleza del inóculo. Esto requiere la realización de ensayos preliminares en los que se usen los dos patrones definidos en 3.4, añadiendo cantidades variables de inóculo en pruebas repetidas. De estos ensayos se deducirá la cantidad de inóculo necesaria para producir la degradación de los patrones, de acuerdo con las condiciones descritas en el apartado 3.11 y a utilizar en los ensayos reales. Generalmente 0,5 ml/l son suficientes. Se recomienda revisar de vez en cuando la cantidad de inóculo, especialmente cuando se observen cambios en el grado de degradación y en la velocidad de degradación de los patrones.

La inoculación debe hacerse preferentemente usando un efluente secundario de buena calidad, proveniente de una planta de tratamiento biológico que trabaje predominantemente con vertidos urbanos. La muestra de efluente tomada debe mantenerse bajo condiciones aeróbicas en el período precedente a su aplicación. Para preparar el inóculo, la muestra se filtra sobre papel de filtro grueso de filtración rápida, desechando los primeros 200 ml. El resto del filtrado se mantiene aeróbico hasta que se use. El inóculo debe usarse el mismo día de su toma.

### 3.8 Equipo.

- Máquina agitadora que permita acoplar matraces Erlenmeyer de 2.000 ml de capacidad, con control automático de temperatura o utilizar una habitación con temperatura controlada a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .
- Matraces Erlenmeyer, de 2.000 ml, de cuello no demasiado estrecho.

Los matraces deben ser lavados cuidadosamente, aclarados con alcohol y secados antes de usarlos, para evitar contaminaciones causadas por residuos procedentes de ensayos anteriores.

### 3.9 Procedimiento.

3.9.1 Procedimiento con tensioactivos aniónicos.-Las muestras y los patrones se ensayarán simultáneamente por duplicado. A 2.000 ml de disolución nutriente (3.2.2) se le añaden 10 ml de solución (1) (muestra o patrón) además de la cantidad de inóculo determinada en el apartado 3.7. Las disoluciones de ensayo (M) deben carecer de espuma y su contenido en MBAS debe determinarse por duplicado. El valor medio es la concentración inicial  $C_0$  que debe de estar entre 4,5 y 5,5 mg MBAS/l estimada con una aproximación de  $\pm 0,1$  mg MBAS/l.

En cada uno de los dos matraces se introducen 900 ml de disolución (M). Cada matraz se tapa con algodón hidrófobo, pero

de forma que no se impida la circulación de aire entre el matraz y la atmósfera circundante y se colocan los matraces en el aparato de agitación. La temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  debe mantenerse constante durante todo el ensayo y los matraces deben estar protegidos de la luz. El aire debe de estar exento de contaminantes y productos tóxicos (disolventes clorados, etc.).

Se hace una determinación de MBAS en cada matraz al quinto día de la inoculación, y posteriormente en días alternos a partir del octavo, hasta que la diferencia entre dos valores de un mismo matraz en un período de cuatro días sea menor de 0,15 mg MBAS/l.

El primero de estos dos valores se toma como punto de partida para la asíntota de la curva de degradación. Se dibuja una gráfica del porcentaje de biodegradación respecto del tiempo (ver figura número 1). El programa de muestreo puede ser modificado de acuerdo con el desarrollo del ensayo, siempre y cuando el comienzo de la asíntota se haya determinado con precisión. En cualquier caso la duración del ensayo no debe sobrepasar los diecinueve días. Durante el muestreo hay que evitar la toma de volúmenes innecesariamente grandes. Al principio unos 10 a 20 ml serán suficientes, aumentando hasta unos 100 ml para las últimas muestras. La espuma ha de ser eliminada completamente y la solución, una vez libre de espuma, ha de ser bien mezclada. Las muestras que no sean analizadas en un plazo de tres horas, habrá que preservarlas añadiendo disolución de cloruro mercurio (3.3.3) en una cantidad tal que se obtenga una concentración de 50 mg de  $\text{HgCl}_2$  por litro.

3.9.2 Procedimiento con tensioactivos no-iónicos.-Las muestras y los patrones (tensioactivos aniónicos) se ensayan en paralelo y por duplicado. Con las muestras de no-iónicos se mezclan 5.000 ml de disolución nutriente (3.3.2), 25 ml de disolución (1) y el volumen adecuado de inóculo determinado como se explica en el apartado 3.7. Con las muestras de los patrones aniónicos se mezclan 2.000 ml de disolución nutriente (3.3.2), 10 ml de disolución (1) y el inóculo apropiado tal y como se ha descrito en 2.7. Las soluciones de ensayo (M) deben estar libres de espuma. Su contenido en BIAS y MBAS, respectivamente, debe ser determinado por duplicado.

El valor medio es la concentración inicial  $C_0$ . Esta concentración debe estar entre 4,5 y 5,5 mg/l y debe ser determinada con una precisión de  $\pm 0,1$  mg/l. Se introducen 1.200 ml de solución nutriente conteniendo la muestra de no-iónico en la Erlenmeyer. Se necesitan otros dos Erlenmeyer por cada solución patrón, conteniendo 900 ml de solución de ensayo cada uno. Se tapan los matraces con algodón, de forma que no se impida la circulación de aire entre el matraz y la atmósfera y se ponen los matraces en la máquina agitadora.

La temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  debe mantenerse constante durante el ensayo y los matraces deben estar protegidos de la luz. El aire tiene que estar exento de contaminantes y materiales tóxicos, especialmente disolventes clorados.

Para las sustancias no-iónicas, se toman volúmenes iguales de dos matraces y se mezclan para formar una única muestra de volumen suficiente para el análisis. Las muestras se toman los días quinto y decimonoveno del ensayo, siendo los volúmenes respectivos de cada matraz de 200 y 300 ml y, por lo tanto, las muestras combinadas serán de 400 y 1.000 ml. Estas muestras son lo suficientemente grandes como para permitir la determinación del 95 por 100 de biodegradación y dejar suficiente cantidad de material sin degradar para ser determinado por el método analítico. Cuando se haya degradado menos del 80 por 100 de una sustancia, el volumen de la muestra puede reducirse (600 ml). Para los patrones aniónicos, el muestreo debe ser el mismo que el indicado en (3.9.1) para tensioactivos aniónicos.

Antes de tomar las muestras, la espuma debe de ser completamente eliminada, para, a continuación, mezclar bien dichas muestras libres de espuma. Las muestras que no se analicen en un plazo de tres horas, deben de ser preservadas añadiendo solución de cloruro mercurio (3.3.3) de forma que se obtenga una solución de 50 mg/l de  $\text{HgCl}_2$ .

3.10 Cálculo de resultados.-El porcentaje de degradación de una muestra (A) y el porcentaje de degradación de los patrones (As) se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$A_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

donde:

$A_t$  = porcentaje de degradación para el tiempo t.

$C_0$  = concentración inicial media de la solución de ensayo (M).

$C_t$  = concentración de la solución de ensayo (M) en el tiempo (t).

Ambas concentraciones se expresan como mg de MBAS/l o mg de BIAS/l, respectivamente.

Con tensioactivos aniónicos el porcentaje de degradación con un solo ensayo ( $A_e$ ) se obtiene cuando  $A_1 = A_e$  y  $C_1 = C_e$ .  $C_e$  representa el contenido en MBAS de la primera muestra que cumple con la condición expresada en el apartado 3.9.1. La media aritmética de valores duplicados de  $A_e$  es el porcentaje de degradación (A) para la muestra. Para muestras cuya curva de degradación no da una asíntota,  $C_e$  se determina al final del ensayo, es decir, en el día 19. Los resultados se calculan con una aproximación de  $\pm 0,1$  unidades; pero el valor final (A) se da en números enteros de acuerdo con el más cercano. Los resultados terminados en 0,5 se redondean por defecto al más cercano.

Con tensioactivos no-iónicos, teniendo en cuenta el estado actual de la experiencia, el porcentaje de degradación se obtendrá usando para el cálculo únicamente el valor medio de las concentraciones determinadas en el día 19. Las determinaciones en el día 5, sirven para dar una indicación sobre si la biodegradación está teniendo lugar en grado satisfactorio o no.

**3.11 Validez de los resultados.**—Para que los resultados sean válidos, el patrón «blando» debe degradarse hasta un valor entre 90 y 95 por 100, mientras que el patrón «duro» no deberá degradarse en más de un 35 por 100, aproximadamente. La degradación del «blando» debe alcanzarse dentro de los catorce primeros días, aunque normalmente sólo se requieren de siete a diez días.

Si esto no sucediera, debe repetirse todo el ensayo.

#### 4. ENSAYO DINAMICO (ENSAYO DE CONFIRMACION)

**4.1 Equipo necesario para la determinación.**—Este método de determinación se basa en el empleo de una pequeña planta de lodos activos como la que se indica en las figuras 2 y 3.

El equipo está formado por un recipiente de almacenamiento A para agua residual sintética, una bomba de dosificación B, un recipiente de aireación C, un decantador D, una bomba de aire comprimido para recircular el lodo activo E y un recipiente para recoger el efluente tratado F.

Los depósitos A y F deben ser de vidrio o de un plástico adecuado y con capacidad para al menos 24 litros. La bomba B debe dar un flujo constante de agua residual sintética hacia el recipiente de aireación que durante la operación normal contiene unos tres litros de líquido mezcla. En el fondo del recipiente C se suspende un difusor G de vidrio fritado. La cantidad de aire inyectado a través del aireador debe ser controlada con un medidor de flujo.

**4.2 Procedimientos analíticos.**—Los tensioactivos aniónicos se determinan como MBAS y los tensioactivos no-iónicos se determinan como BIAS de acuerdo con el método analítico de Wickbold, según se detalla en el capítulo 6.

**4.3 Agua residual sintética.**—Para el ensayo se utiliza una agua residual sintética. Disolver en un litro de agua del grifo:

- 160 mg de peptona.
- 110 mg de extracto de carne.
- 30 mg de urea.
- 7 mg de cloruro sódico.
- 4 mg de cloruro cálcico  $2H_2O$ .
- 2 mg de sulfato magnésico.  $7H_2O$ .
- 28 mg de  $K_2HPO_4$ .
- $20 \pm 2$  mg de MBAS.
- $10 \pm 1$  mg de BIAS.

El MBAS o BIAS se extrae del producto a ensayar según el método que se describe en el capítulo 5. El agua residual sintética debe prepararse nueva cada día.

#### 4.4 Preparación de las muestras.

**4.4.1** Los tensioactivos que no formen parte de una preparación pueden examinarse en su estado original. Los contenidos en MBAS o BIAS han de determinarse para preparar el agua residual sintética (4.3).

**4.4.2** Los detergentes formulados deben analizarse para determinar sus contenidos en MBAS y/o BIAS y/o jabón. Se les someterá a una extracción alcohólica de acuerdo con las siguientes condiciones (ver capítulo 5):

**4.4.2.1** Extracción con isopropanol, si la mezcla contiene menos jabón que MBAS o BIAS.

**4.4.2.2** Extracción con isopropanol y eliminación del jabón, si la muestra contiene más jabón que MBAS o BIAS.

**4.4.2.3** Separación de MBAS y BIAS.

El contenido de MBAS o BIAS de ambos extractos debe determinarse para preparar las aguas residuales sintéticas (4.3).

**4.5 Funcionamiento del equipo.**—En primer lugar, llénese el depósito de aireación C y el decantador D con agua residual sintética. La altura del decantador D debe ser tal que el volumen contenido en el depósito de aireación C sea de 3 litros. Se inocula

introduciendo 3 ml de efluente secundario biológico de buena calidad recogido recientemente de una planta de tratamiento que trabaje principalmente con aguas residuales domésticas. El efluente debe mantenerse bajo condiciones aerobias en el período de tiempo entre el muestreo y su aplicación. Poner entonces en funcionamiento el aireador, la bomba de aire E y la dosificadora B. El agua residual sintética debe pasar a través del depósito de aireación C a razón de un litro por hora, lo cual equivale a un tiempo medio de retención de tres horas.

La aireación debe ser regulada de forma tal que el contenido del recipiente C se mantenga constantemente en suspensión, al mismo tiempo que el contenido en oxígeno disuelto sea como mínimo de 2 mg/l. La espuma debe evitarse por medios adecuados. No deben utilizarse antiespumantes que inhiban el lodo activo o que contengan MBAS o BIAS. La bomba de aire E debe instalarse de forma que el lodo activo se recicle continua y regularmente desde el decantador al depósito de aireación C. El lodo que se haya acumulado alrededor de la parte superior del depósito de aireación C, en la base del decantador D o en el circuito de circulación, hay que ponerlo en circulación al menos una vez al día por medio de un escobillón u otro medio adecuado. Cuando el lodo deja de sedimentar, su densidad puede aumentarse añadiendo, repetidamente si fuera necesario, 2 ml de disolución al 5 por 100 de cloruro férrico.

El efluente del decantador D se acumula en el depósito F durante veinticuatro horas y a continuación se toma una muestra, una vez que se haya mezclado convenientemente. El depósito F debe limpiarse cuidadosamente.

**4.6 Comprobación del equipo de medida.**—Inmediatamente antes de usar el agua residual sintética se determina su contenido en MBAS o BIAS en mg/l.

Inmediatamente después de su recogida debe determinarse también el contenido en MBAS o BIAS (en mg/l) en el efluente recogido en el depósito F durante veinticuatro horas, utilizando los mismos métodos analíticos. En caso contrario, las muestras deben preservarse preferentemente por congelación. Las concentraciones deben determinarse con una aproximación de  $\pm 0,1$  mg/l.

Como comprobación de la eficiencia del proceso se determina, al menos dos veces por semana, la demanda química de oxígeno (DQO) o el carbono orgánico disuelto (DOC) en el filtrado del efluente acumulado en el depósito F, así como en el agua residual sintética del depósito A, una vez filtrada.

La reducción en la DQO o en el DOC debe igualarse cuando se obtenga un grado de degradación regular diario de MBAS o BIAS, es decir, al final del período inicial representado en la figura 4.

La materia seca contenida en el lodo activado en el depósito de aireación debe determinarse dos veces por semana (en g/l). Si hay más de 2,5 g/l, el exceso de lodo activo debe desecharse.

El ensayo se lleva a cabo a temperatura ambiente, la cual debe mantenerse de una forma estable entre 18 y 25° C.

**4.7 Cálculo de la biodegradabilidad.**—El porcentaje de degradación de MBAS o BIAS debe calcularse cada día en base al contenido de MBAS o BIAS en mg/l del agua residual sintética de alimentación y al correspondiente del efluente acumulado en el depósito F.

Los datos de degradación obtenidos deben representarse gráficamente como se indica en la figura 4.

La biodegradabilidad de MBAS o BIAS debe calcularse como la media aritmética de los valores obtenidos durante los veintidós días que siguen al período inicial de adaptación, durante los cuales, la degradación haya sido regular y el funcionamiento de la planta no haya tenido problemas. En ningún caso la duración del período inicial será superior a seis semanas.

Los valores de degradación diarios se calcularán con una precisión de  $\pm 0,1$  por 100, aunque el resultado final se dará en números enteros por aproximación al más cercano.

En algunos casos se puede permitir una reducción en la frecuencia del muestreo, pero, para proceder al cálculo de la media, deberán recogerse como mínimo 14 resultados durante el período de los veintidós días siguientes al período inicial de adaptación.

#### 5. TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LOS PRODUCTOS A ENSAYAR

##### Tabla resumen

Tratamiento de tensioactivos y detergente formulados previo a la determinación de la biodegradabilidad de tensioactivos aniónicos y no-iónicos por el ensayo dinámico y por el ensayo estático.

Productos	Tratamiento
1.0 Tensioactivos aniónicos.	
1.1 Tensioactivos.	Ninguno.

Productos	Tratamiento
1.2 Detergentes formulados conteniendo menos jabón que tensioactivos aniónicos.	Extracción con alcohol isopropílico.
1.3 Detergentes formulados conteniendo más jabón que tensioactivos aniónicos.	Extracción con alcohol isopropílico seguida de la separación del jabón.
2.0 Tensioactivos no-iónicos.	
2.1 Tensioactivos.	Ninguno.
2.2 Detergentes formulados sin jabón y sin tensioactivos aniónicos.	Extracción con alcohol isopropílico.
2.3 Detergentes formulados conteniendo jabón y/o tensioactivos aniónicos.	Extracción con alcohol isopropílico seguida de tratamiento con resina cambiadora de iones.

5.1 *Extracción con alcohol.*—La finalidad de la extracción es eliminar los ingredientes insolubles e inorgánicos del producto comercial, que en algunas circunstancias pueden interferir en el ensayo de degradación.

No se requiere ni la eliminación cuantitativa de estos ingredientes ni la extracción cuantitativa de los ingredientes activos. Sin embargo, al menos el 90 por 100 del MBAS y/o del BIAS del producto que va a ser ensayado debe estar concentrado en el extracto.

Dos son los métodos indicados para realizar las extracciones con alcohol, uno usando etanol y el otro usando isopropanol. El método del isopropanol es particularmente indicado cuando se van a tratar grandes cantidades de producto como es el caso del ensayo dinámico.

#### 5.1.1 Extracto con etanol:

##### 5.1.1.1 Preparación de la muestra.

(I) Polvos: Preparar una muestra de unos 250 g bien por el método de cuarteo o de acuerdo con la norma ISO-607.

Pulverizar esta muestra en un molinillo doméstico rotativo hasta que el polvo resultante no contenga partículas de más de 200 micras. Mezclar bien el polvo y transferirlo a un recipiente adecuado.

(II) Líquidos: Pesar, con una aproximación de 0,1 g, alrededor de 40 g de producto homogeneizado y colocarlo en un matraz de fondo redondo tal como el descrito en 5.1.1.2. (III).

Añadir 50 ml de etanol [5.1.1.2 (II)] y evaporar a sequedad en baño maría, eliminando los productos volátiles por vacío hasta que dos pesadas consecutivas no difieran en más de 0,1 g. Cualquier balanza con una precisión dentro de los 0,01 g es adecuada.

##### 5.1.1.2 Preparación de la solución en etanol.

(I) Fundamento: Extracción con etanol de cantidad suficiente de producto para determinar el contenido en jabón, otros aniónicos y/o no-iónicos y para el ensayo biológico.

(II) Reactivo: Etanol del 95-96 por 100.

(III) Material: El habitual de un laboratorio, incluyendo concretamente:

— Un matraz de 1 l de fondo redondo y cuello corto con boca esmerilada hembra 29-32.

— Un condensador vertical de 400 mm con esmerilado macho 29-32.

— Una placa filtrante de vidrio fritado de 10-20 micras (número 4) y un matraz alforado de 1 l.

5.1.1.3 Procedimiento.—Poner un peso conocido E (por ejemplo  $40 \pm 1$  g) de producto [5.1.1.1 (I)] en el matraz de 1 litro o usar el matraz que contiene el extracto seco preparado tal y como se describe en 5.1.1.1 (II).

Añadir 500 ml de etanol [5.1.1.2 (II)], conectar el condensador y mantenerlo a reflujo durante quince minutos. Decantar entonces la capa líquida y filtrarla en caliente a través de la placa filtrante con succión. Repetir la operación dos veces con el residuo que queda en el matraz, usando 200 ml de etanol cada vez. Recoger los extractos y los lavados del filtro cuantitativamente y evaporar a sequedad. El residuo se redissuelve en agua destilada y se lleva a 1 litro. Se determina el contenido en MBAS y/o BIAS. Se utilizará una cantidad adecuada como solución del ensayo (1) de acuerdo con el apartado 3.6 (capítulo 3).

5.1.2 Extracto con isopropanol.—Según el contenido en MBAS y/o BIAS del producto comercial hay que calcular la cantidad necesaria para obtener un extracto con un contenido en MBAS y/o BIAS de alrededor de 50 g. Esta cantidad es suficiente para dos ensayos dinámicos de simulación.

##### 5.1.2.1 Material.—Según sea la escala de la operación:

— Recipientes de 3 a 25 l que pueden ser matraces de cuello largo o recipientes esmaltados.

— Agitadores. Un agitador de alta velocidad de rotación del tipo cesta o bola.

— Filtros de succión. De hasta 30 cm de diámetro.

— Matraces para vacío. De hasta 20 l de capacidad.

— Embudos de decantación. De hasta 20 l de capacidad.

— Matraces de destilación. De hasta 10 l de capacidad.

— Condensadores. De hasta 10 l de capacidad.

— Cápsulas de porcelana, de aproximadamente 20 cm de diámetro.

— Equipo de destilación, refrigerantes, baños maría.

##### 5.1.2.2 Reactivos:

Agua destilada o desmineralizada.

Isopropanol puro.

Carbonato potásico ( $K_2CO_3$ ), químicamente puro.

Potasa cáustica (KOH) disolución al 10 por 100.

Sulfito sódico ( $Na_2SO_3$ ), puro anhidro.

##### 5.1.2.3 Procedimiento:

(I) Tratamiento preliminar.—Los productos sólidos comerciales se mezclan con agua destilada [5.1.2.4 (I)] hasta formar una pasta fina, de forma que se rompa cualquier tipo de partícula presente (agitar durante diez minutos). Por cada 100 g de agua usada añadir 60 g de carbonato potásico y continuar mezclando (diez minutos) hasta que se disuelva.

Los productos comerciales líquidos o semilíquidos se tratan esencialmente de la misma forma que los sólidos. La fracción líquida perdida en el secado en baño maría, determinada en un ensayo previo con 10 g de sustancia, debe tomarse como el contenido en agua, incluso cuando haya disolventes orgánicos volátiles todavía presentes. La cantidad de carbonato potásico añadido dependerá del contenido en agua determinado de la forma expresada anteriormente.

Las disoluciones o suspensiones ácidas deben neutralizarse con disolución de potasa cáustica al 10 por 100 antes de añadir el carbonato potásico.

Algunos productos comerciales contienen liberadores de cloro. En este caso hay que reducirlo añadiendo sulfito sódico a la suspensión o solución acuosa antes de la neutralización. Un pequeño exceso de sulfito sódico no es perjudicial.

(II) Extracción.—Se añade isopropanol, se agita la muestra durante treinta minutos y se filtra por succión. El residuo que queda en el filtro se lava repetidamente con pequeñas cantidades de isopropanol. El filtrado, que en cualquier caso debe separarse en dos capas en el matraz de vacío, se lava con isopropanol, en un embudo de decantación.

La capa acuosa inferior se separa y elimina. La capa superior de isopropanol se filtra a través de un filtro plegado, se pasa a un matraz de destilación y se destila lo más completamente posible en un baño maría [5.1.2.4 (III)]. El residuo de la destilación se transfiere cuantitativamente a una cápsula de porcelana lavando con isopropanol y el contenido se concentra sobre un baño maría con agitación frecuente. El proceso de concentración se continúa hasta que dos pesadas sucesivas, tomadas con un intervalo de una hora, difieren en no más de 1.0 g. Se disuelve el extracto en agua en el baño maría y se determina el contenido en MBAS y/o BIAS de la solución.

5.1.2.4 Observaciones.—Cuándo se realiza la extracción hay que tener presente:

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

Producto comercial (partes en peso): 1.

Agua (partes en volumen): 0,5-2

Isopropanol (partes en volumen): 1-2,5.

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

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

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

Producto comercial/isopropanol = 1:1.

Se requiere un volumen mayor de isopropanol cuando el contenido de MBAS del producto comercial sobrepasa con amplitud el 10 por 100 o cuando al agitar hay una rápida separación entre las fases isopropanol y acuosa.

(II) La fase acuosa tiene que estar saturada de carbonato potásico, no siendo perjudicial un pequeño exceso. Si la concentración de carbonato potásico es muy pequeña entonces o bien las capas no se separan o bien la fase de isopropanol resulta muy acuosa, siendo ambas situaciones adversas al proceso de extracción.

(III) El destilado de isopropanol contiene agua y debe saturarse con carbonato potásico, despreciándose entonces la capa inferior que se separa. El isopropanol que queda puede usarse para una nueva extracción. Los destilados que se obtienen cuando se ensayan productos líquidos comerciales deben ser rechazados, dado que pueden estar presentes otros disolventes.

### 5.2 Separación del jabón (para el ensayo de biodegradabilidad de aniónicos):

El ensayo de biodegradabilidad de un producto comercial puede ser distorsionado incluso cuando se utiliza el extracto con isopropanol. Las curvas de degradación de tensioactivos intrínsecamente degradables pueden parecerse a veces a las de productos poco degradables como el TBS. Antes de hacer los ensayos de biodegradabilidad es necesario separar el jabón del extracto de alcohol, para evitar posibles interferencias.

El objeto de la anterior puntualización es el de asegurar la eliminación de cantidades grandes de jabón del extracto de isopropanol. El extracto obtenido se usa únicamente para ensayar la biodegradabilidad y no debe usarse para otras determinaciones y separaciones analíticas.

5.2.1 Fundamento de la separación del jabón.—Se disuelve en metanol una cantidad suficiente del extracto en isopropanol para que contenga al menos 25 g de MBAS. La disolución se acidifica con ácido clorhídrico para liberar los ácidos grasos del jabón. Después de la adición de agua en la proporción 30:20 (metanol/agua), se extraen los ácidos grasos con éter de petróleo y el extracto se desecha. La fase agua-metanol se alcaliniza de nuevo y se evapora a sequedad.

El residuo seco se usa directamente para el ensayo de biodegradación una vez que se ha determinado el contenido en MBAS.

5.2.2 Procedimiento.—Disolver en un Erlenmeyer de 2 l una cantidad del producto extraído con isopropanol que contenga como mínimo 30 g de MBAS, en aproximadamente 100 ml de metanol calentando suavemente. Después de añadir un total de 800 ml de metanol, añadir 5-10 gotas de disolución al 0,04 por 100 de azul de bromofenol y valorar a pH 3 (coloración amarilla) con disolución de ácido clorhídrico 2N. Teniendo en cuenta el volumen de ácido clorhídrico añadido, completar hasta un total de 1 l con agua destilada. (Solución de azul de bromofenol: 0,4 g de azul de bromofenol disueltos en 200 ml de etanol del 96 por 100 y completado a 1 l con agua destilada).

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

Si aparecen capas intermedias turbias, éstas hay que unir las a la fase inferior en las dos primeras extracciones y a la fase superior en la última extracción. Si el volumen de disolvente no es suficiente para disolver y extraer grandes contenidos de jabón, pueden usarse los múltiples correspondientes.

Recoger las fracciones de n-hexano y lavarlas con 200 ml de metanol-agua (80:20). Las capas turbias intermedias se retienen en la fase de n-hexano que a su vez se desecha.

Recoger las fracciones metanol-agua y valorar a pH 9 con disolución de hidróxido sódico 1 N en presencia de fenolfaleína.

Concentrar la solución en el baño maría hasta que se haya evaporado el metanol y redisolver el extracto en agua en el baño maría. Determinar entonces el contenido en MBAS de esta solución.

### 5.3 Separación de tensioactivos no-iónicos:

5.3.1 Fundamento.—Este método distingue entre detergentes en forma de líquidos o pastas por un lado y polvos por otro. Después de la adición de metanol o de agua-metanol y después de filtrar cualquier sal inorgánica insoluble y derivados celulósicos, las soluciones obtenidas de líquidos y pastas se someten a separación por intercambio iónico. Todos los componentes iónicos del detergente se separan de esta forma. El filtrado contiene entonces los tensioactivos no-iónicos, que después de evaporación se recuperan como tales.

A partir de detergentes en polvo se obtiene un extracto de isopropanol, el cual se concentra por evaporación. Se añade metanol y a continuación se efectúa el tratamiento de intercambio iónico. Puede usarse etanol en lugar de metanol.

#### 5.3.2 Material:

5.3.2.1 Vasos de 300 ml.

5.3.2.2 Vasos de 600 ml.

5.3.2.3 Agitador de hélice.

5.3.2.4 Matraz de filtración al vacío de 5.000 ml.

5.3.2.5 Embudo de porcelana Buchner de 185 mm de diámetro.

5.3.2.6 Un frasco de 5.000 ml de boca ancha.

5.3.2.7 Embudo de decantación de 5.000 ml.

5.3.2.8 Columnas de intercambio.

5.3.2.8.1 Para intercambio catiónico: Columna estándar de 40 mm de diámetro, 500 mm de altura con salida cónica y llave esmerilada.

5.3.2.8.2 Para intercambio aniónico: Igual que en 5.3.2.8.1 pero de 50 mm de diámetro y 500 mm de alto.

5.3.2.9 Baño maría.

5.3.2.10 Rotavapor.

5.3.2.11 Estufa de secado.

5.3.3 Reactivos.—Debe usarse agua destilada o agua de calidad equivalente:

5.3.3.1 Metanol, grado comercial.

5.3.3.2 Isopropanol, grado comercial.

5.3.3.3 Carbonato potásico, grado laboratorio.

5.3.3.4 Resina de intercambio catiónico Dowex 50 W × 2, 50-100 mesh.

5.3.3.5 Resina de intercambio aniónico Dowex 21 K, 50-100 mesh.

5.3.3.6 Ácido clorhídrico, disolución acuosa al 10 por 100 (concentrado en volumen y añadir dos volúmenes de agua).

5.3.3.7 Ácido clorhídrico metanólico diluido al 10 por 100 (250 ml de ácido clorhídrico concentrado y 750 ml de metanol).

5.3.3.8 Disolución acuosa de hidróxido sódico al 5 por 100.

#### 5.3.4 Preparación de las columnas intercambiadoras:

5.3.4.1 Columna de intercambio catiónico.—Convertir una resina de intercambio nueva con ácido clorhídrico de la forma (NA<sup>+</sup>) a la forma (H<sup>+</sup>) según el siguiente método: Añadir 1.000 ml de intercambiador catiónico a 1.000 ml de ácido clorhídrico metanólico en un vaso y agitar durante treinta minutos. Decantar la mayor parte del líquido y reemplazarlo por 1.000 ml de ácido clorhídrico acuoso y agitar de nuevo durante treinta minutos. Pasar la resina a un papel de filtro rápido en un embudo Buchner y lavar con agua hasta que esté libre de cloruros.

Pasar 500 ml de resina a la columna de intercambio utilizando metanol, habiendo puesto previamente un tapón de la lana de vidrio en el fondo de la columna. Lavar con otros 500 ml de metanol. El lecho de resina tiene que estar siempre cubierto con líquido.

5.3.4.2 Columna de intercambio aniónico.—Convertir una resina nueva de la forma (Cl<sup>-</sup>) a la forma (OH<sup>-</sup>) con hidróxido sódico, de la manera siguiente:

Para purificarla, añadir 750 ml de ácido clorhídrico metanólico a 750 ml de resina en un vaso y agitar durante treinta minutos. Decantar el ácido, reemplazarlo por ácido clorhídrico acuoso y agitar de nuevo durante treinta minutos.

Después de la decantación la resina se transfiere a un columna de intercambio con agua, se lava con 1.000 ml de agua y se regenera con 2.000 ml de disolución de hidróxido sódico al 5 por 100. A continuación lavar con agua hasta que dé reacción neutra a la fenolfaleína (incolores). Pasar finalmente 1.000 ml de metanol a través de la columna.

Cuando se cambia de disolvente, y en especial de agua a metanol, se forman burbujas de aire en el lecho de intercambio. La mejor forma de eliminarlas es: Cerrar la columna una vez que se ha añadido suficiente cantidad de metanol como para que haya unos centímetros por encima del nivel del lecho de resina, agitar vigorosamente invirtiendo la columna. Repetir varias veces. De esta forma las burbujas de aire adheridas a las partículas de resina se desprenden y suben a la superficie. Este método está recomendado para ambos tipos de resinas.

Una vez que han terminado estos preparativos, las columnas ya están listas para la operación. Se conectan por medio de tubo de caucho de forma que la columna aniónica esté encima de la catiónica. La llave de la columna aniónica se abre completamente, siendo la velocidad del flujo controlada por la llave de la columna catiónica.

### 5.3.5 Procedimiento:

5.3.5.1 Productos líquidos y en pasta.—La muestra debe contener aproximadamente 30 g de tensioactivo no-iónico. En el caso de productos líquidos se añaden 2.000 ml de metanol a la muestra en un vaso de 5.000 ml y la mezcla se agita durante treinta minutos. En el caso de productos en pasta, la muestra se disuelve con la menor cantidad posible de agua caliente. Se añaden también 2.000 ml de metanol y la mezcla se agita durante treinta minutos. Cualquier precipitado (sales y derivados celulósicos) se elimina por filtración. El filtrado pasa a través de ambas columnas de intercambio iónico a un flujo de aproximadamente 10 ml/minuto. Lavar con un total de 1.500 ml de metanol y drenar las columnas. El filtrado de unos 3-4 l se reduce en el baño maria o en el rotavapor hasta que pueda ser transferido, usando metanol, a un vaso de 600 ml en que se evapora completamente. Secar a 100° C en la estufa hasta que pesadas sucesivas, con una hora de diferencia, no difieran entre sí en más 1 g.

5.3.5.2 Productos en polvo.—Se disuelve una muestra de detergente que contenga alrededor de 30 g de tensioactivo no-iónico en un recipiente de 5.000 ml con agua suficiente para dar una suspensión de baja viscosidad al agitar, para lo que se necesitarán unos 2-3 litros. Anotar el volumen. Después de agitar durante quince minutos se añaden 1.500 ml de isopropanol y se agita la muestra durante otros quince minutos. A continuación se añaden 60 g de carbonato potásico por cada litro de agua y la mezcla se agita durante otros treinta minutos.

Se filtra entonces la muestra a través de un filtro rápido por succión, lavando el recipiente y el embudo con un poco de isopropanol. Si se obtiene demasiado filtrado, se interrumpe la operación y el matraz de succión se vacía en un embudo de decantación de 5.000 ml. Continuar entonces con la operación de filtrado reemplazando el papel de filtro si fuera necesario. Transferir entonces el filtrado al embudo de decantación, eliminando la capa inferior una vez que haya tenido lugar la separación. La fase de isopropanol se evapora hasta unos 300 ml. Si se forma precipitado hay que dejarlo en la solución. Añadir 1.000 ml de metanol a la solución y agitar brevemente la mezcla. Operar a continuación con la solución tal como se describe en 5.3.5.1.

5.3.6 Ensayo de los tensioactivos no-iónicos aislados.—Este ensayo se lleva a cabo cuando se prepara la solución de tensioactivo (10 ppm) necesaria para el ensayo de biodegradación. La solución se analiza según el método de análisis de trazas de no-iónicos (ver capítulo 6).

5.3.7 Nota.—La cantidad de resina usada en cada columna tiene una capacidad efectiva de 300 miliequivalentes, lo cual permite eliminar alrededor de 100 g de alquilbenceno sulfonato u 80 g de jabón.

Asegurarse, analizando el detergente a ensayar, si la capacidad disponible es suficiente para los tensioactivos iónicos contenidos en el detergente.

5.3.8 Regeneración de las resinas de intercambio iónico.—Las resinas pueden ser regeneradas después de usarlas. Se separa el conjunto de las dos columnas y cada una se trata como sigue:

5.3.8.1 Columna de intercambio catiónico.—La columna de intercambio catiónico, una vez drenada como se explica en 5.3.5.1 se rellena con ácido clorhídrico acuoso (10 por 100), y se eliminan las burbujas de aire tal como se describe en 5.3.4.2. A continuación se pasa más ácido clorhídrico a través de la columna a un flujo de unos 10 ml/minuto hasta que se haya pasado un total de 1 litro. Se lava la columna con agua destilada a la misma velocidad de flujo hasta que el efluente esté libre de cloruros. Cambiar a continuación al medio metanólico añadiendo 500 ml de metanol a la columna. Eliminar las burbujas de aire de la forma escrita en 5.3.4.2.

5.3.8.2 Columna de intercambio aniónico.—Se drena la columna de intercambio aniónico tal y como se describe en 5.3.5.1 y se llena con ácido clorhídrico metanólico (10 por 100) y se eliminan las burbujas de aire al igual que con la columna de intercambio catiónico. Se pasa a través de la columna alrededor de 1 litro de ácido clorhídrico metanólico a un flujo de aproximadamente 10 ml/min. Lavar primero con 1 litro de metanol y luego con agua hasta que ya no se detecten cloruros. Pasar, con la misma velocidad de flujo, 2 litros de solución acuosa de hidróxido sódico (5 por 100) y lavar a continuación con agua hasta que esté libre de alcalinidad (reacción incolora a la fenolfaleína). Para cambiar el medio, se pasa a través de la columna 2 litros de metanol. Eliminar también las burbujas como en 5.3.4.2. Bajo la forma de hidróxido, el cambiador aniónico tiene una vida de servicio limitada y no debe dejarse en este estado más de dos días. Para almacenarlo durante más tiempo hay que convertirlo a la forma de cloruro, que es más estable.

## 6. DETERMINACION DE TENSIOACTIVOS NO-IONICOS POR EL METODO DE WICKBOLD

6.1 *Introducción.*—Los tensioactivos pueden ser concentrados y aislados de su disolución acuosa mediante el paso de una

corriente de gas. La cantidad de tensioactivo no-iónico contenido en la muestra debe ser del orden de 250-800  $\mu$ g.

Durante el «arrastre» el tensioactivo se disuelve en acetato de etilo.

Después de la separación de fases y evaporación del disolvente, el tensioactivo no-iónico se precipita en solución acuosa con el reactivo Dragendorff modificado ( $\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{ácido acético glacial}$ ).

Se filtra el precipitado, se lava con ácido acético glacial y se disuelve en solución de tartrato amónico. El bismuto en solución se valora potenciométricamente con solución de pirrolidina ditiocarbamato a pH 4-5 y utilizando un electrodo indicador de platino y un electrodo de referencia de calomelanos o de plata/cloruro de plata.

El resultado de la valoración se multiplica por el factor empírico (F) de 54 para convertirlo en el producto de referencia, que es nonilfenol condensado con 10 moles de óxido de etileno.

Los tensioactivos no-iónicos con grupos hidrófobos diferentes o diferente longitud de cadena del aducto de óxido de etileno, puede tener otros factores empíricos (F), como por ejemplo el nonilfenol con 6 moles de óxido de etileno tiene un factor de 80 y con 30 moles un factor de 48.

Se utiliza no obstante el factor 54 arbitrariamente en los casos en que la estructura de los BIAS es desconocida.

6.2 *Campo de aplicación.*—El método aplicable a tensioactivos no-iónicos comerciales del tipo de alquilfenol etoxilado y alcoholes etoxilados con una longitud de cadena de óxido de etileno que oscile entre 6 y 30 unidades. Cantidades de tensioactivos aniónicos de hasta diez veces la cantidad de no-iónicos, no interfieren. Los tensioactivos catiónicos se pueden determinar igualmente y pueden, si fuera necesario, separarse por medio de intercambio catiónico.

6.3 *Reactivos y material.*—Todos los reactivos deben prepararse en agua desionizada.

6.3.1 Acetato de etilo puro, recientemente destilado si fuera necesario.

6.3.2 Bicarbonato sódico  $\text{NaHCO}_3$  grado analítico.

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

6.3.4 Metanol grado analítico, destilado recientemente y mantenido en bote de cristal.

6.3.5 Púrpura de bromocresol (0,1 m en 100 ml de metanol).

6.3.6 Agente de precipitación formado por una mezcla de dos volúmenes de solución A y un volumen de solución B. La mezcla hay que guardarla en una botella de color topacio y puede usarse hasta una semana después de preparada.

6.3.6.1 Solución parcial A.—Se disuelven en 1,7 g de nitrato básico de bismuto (III) p.a. ( $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en 20 ml de ácido acético glacial y se completa la disolución hasta 100 ml con agua. A continuación se disuelven 65 g de yoduro potásico p.a. en 200 ml de agua. Se mezclan estas dos soluciones en un matraz aforado de 1.000 ml, se añaden 200 ml de ácido acético glacial (6.3.6) y se completa el volumen con agua.

6.3.6.2 Solución parcial B.—Se prepara disolviendo 290 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua.

6.3.7 Ácido acético glacial 99-100 por 100 (no usar concentraciones inferiores).

6.3.8 Disolución de tartrato amónico, preparada mezclando 12,4 de ácido tartárico y 12,4 ml de amoniaco grado analítico p.a. ( $d = 0,910$ ) y llevando la solución a 1 litro de agua (o bien disolviendo directamente la cantidad equivalente de tartrato amónico grado analítico p.a.).

6.3.9 Disolución de amoniaco diluido (40 ml de amoniaco por litro).

6.3.10 Patrón de tampón acetato, preparado disolviendo 40 g de hidróxido sódico sólido p.a. en 500 ml de agua en un matraz aforado de 1 litro. Añadir 120 ml de ácido acético glacial (6.3.7). Después de bien mezclada y enfriada se completa la disolución con agua.

6.3.11 Disolución de pirrolidina ditiocarbamato (abreviadamente «carbato») preparada disolviendo 103 g de pirrolidina ditiocarbamato Merck ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en aproximadamente 500 ml de agua, añadiendo 10 ml de alcohol n-amílico grado analítico, 0,5 m de  $\text{NaHCO}_3$  p.a. y llevando la solución a 1 litro.

6.3.12 Disolución de sulfato de cobre (para normalización de 6.3.11).

Solución madre.—Mezclar 1,249 g de sulfato cúprico grado analítico ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) con 50 ml de ácido sulfúrico normal y llevar a 1 litro.

Solución patrón.—Mezclar 50 ml de solución madre y 10 ml de ácido sulfúrico 1 N y llevar a 1 litro.

6.3.13 Cloruro sódico grado analítico.

6.3.14 Equipo para extracción por arrastre con gas (fig. 5). El diámetro de la placa porosa debe ser el mismo que el diámetro interno del cilindro.

6.3.15 Embudo de decantación de 250 ml.

6.3.16 Agitador magnético con barra magnética de 25-30 mm.

6.3.17 Crisol de Gooch, diámetro de la base perforada: 25 mm, tipo G4.

6.3.18 Papeles de filtro circulares de fibra de vidrio, de 27 mm de diámetro (tipo número 6 de Shleider & Schüll) (Reeve Angel 934 AH Whatman GF/A).

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

6.3.20 Potenciometro gráfico utilizando un electrodo indicador de platino y uno de calomelano o plata/cloruro de plata (como electrodo de referencia), con un intervalo de 250 mV con bureta automática de 20-25 ml de capacidad o un equipo manual equivalente.

6.3.21 Columna de intercambio catiónico de 10 ml de capacidad conteniendo resina DOWEX 50 WX2, 50-100 mesh.

#### 6.4 Método:

6.4.1 Concentración y separación del tensioactivo.—La muestra acuosa se filtra a través de un filtro de papel cualitativo. Se coloca en el equipo de extracción por arrastre con gas, previamente lavado con acetato de etilo, una cantidad medida de muestra de forma que contenga entre 250 y 800 g de tensioactivo no-iónico.

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

Si el volumen de muestra sobrepasa los 500 ml, se añaden las sales al aparato de extracción por arrastre de gas en forma sólida y se disuelven burbujeando aire o nitrógeno a su través. Si se va a usar una pequeña cantidad de muestra, las sales se disuelven en 400 ml de agua y luego se añaden al aparato.

Si fuera necesario se añade agua hasta el nivel de la llave superior. Se añaden cuidadosamente 100 ml de acetato de etilo encima del agua.

El frasco lavador en la línea de gas (nitrógeno o aire) se llena en sus dos terceras partes con acetato de etilo.

Se pasa a través del equipo una corriente de gas de 50-60 litros por hora para lo que se recomienda el uso de un rotámetro. Al principio, el grado de aireación debe ser aumentado gradualmente. El paso del gas debe ajustarse de forma que las fases permanezcan claramente separadas; de esta forma, se minimiza la mezcla de las fases y la solución de acetato de etilo en agua. Después de cinco minutos se para el paso del gas. Si hubiera una reducción del volumen de la fase orgánica de más del 20 por 100 por solución en agua, hay que repetir la operación teniendo especial cuidado en las condiciones del flujo gaseoso.

La fase orgánica se separa y trasvasa completamente a un embudo de decantación. El agua de la fase acuosa que haya pasado al embudo de decantación, que deben de ser únicamente unos pocos ml, se pasa de nuevo al equipo de extracción por arrastre con gas. La fase de acetato de etilo se filtra a través de papel de filtro cualitativo seco en un vaso de 250 ml.

Se ponen otros 100 ml de acetato de etilo en el aparato de extracción por arrastre con gas y se pasa de nuevo aire o nitrógeno durante cinco minutos. Se pasa la fase orgánica al mismo embudo de decantación que en la primera separación, se rechaza la fase acuosa y la fase orgánica se pasa por el mismo filtro que la primera porción de acetato de etilo. Tanto el embudo de decantación como el filtro se lavan con unos 20 ml de acetato de etilo.

El extracto de acetato de etilo se evapora a sequedad en baño maría en una vitrina. Una suave corriente de aire dirigida sobre la superficie de la solución durante la evaporación, acelera dicha evaporación.

6.4.2 Separación de tensioactivos catiónicos que interfieren.—Se utilizará únicamente cuando haya tensioactivos catiónicos presentes. Los tensioactivos catiónicos se combinan con la mezcla precipitante y simulan la presencia de un no-iónico por lo que deben ser eliminados. El residuo resultante de la evaporación del extracto de acetato de etilo se disuelve en unos 20 ml de metanol (6.3.4). Esta solución se pasa a través de una resina de intercambio iónico rellena con 10 ml de intercambiador catiónico macroporoso Dowex 50 WX2 (forma H<sup>+</sup>). Se ajusta el flujo de forma que se produzca un rápido goteo. Se lava la columna con unos 40-60 ml de metanol. Si se sabe que el no-iónico tiene 25 o más moles de óxido de etileno, el metanol debe reemplazarse por una mezcla que contenga 80 por 100 de metanol y 20 por 100 de diclorometano. Esto es más efectivo que el metanol sólo.

Se coloca la solución de metanol en el baño maría para evaporar.

La resina de intercambio catiónico debe regenerarse cada vez antes de usarla, lo cual se hace con solución de ácido clorhídrico. El 5 por 100 en metanol. Se lava a continuación la columna con metanol hasta que el efluente no de reacción ácida con el rojo de

metilo. La resina de intercambio catiónico hay que mantenerla en metanol.

6.4.3 Precipitación y filtración.—El residuo seco de (6.4.1) o (6.4.2) se disuelve en 5 ml de metanol y se mezcla con 40 ml de agua y 0,5 ml de clorhídrico diluido (6.3.3) agitando la mezcla con un agitador magnético.

A esta solución se añaden 30 ml de agente precipitante (6.3.6) medidos con probeta. Después de una agitación repetida se forma el precipitado, al cabo de diez minutos de agitación se deja reposar la mezcla durante cinco minutos.

Se filtra entonces a través del crisol de Gooch cuya base está cubierta con papel de filtro de fibra de vidrio. Se lava en primer lugar el filtro, bajo succión, con unos dos ml de ácido acético glacial. Se lavan bien el vaso, el imán y el crisol con ácido acético glacial, del cual se usan unos 40-50 ml. No es necesario transferir cuantitativamente al filtro el precipitado que queda adherido a las paredes del vaso, ya que la solución del precipitado, para su valoración, se vuelve a poner en el mismo vaso con lo que el precipitado que haya podido quedar se redisolverá.

6.4.4 Solución del precipitado.—El precipitado se disuelve en el crisol filtrante. Para evitar cualquier pérdida de la solución, se coloca el crisol filtrante en un adaptador de cristal en el matraz de filtrado de 250 ml.

El precipitado se disuelve por adición de solución caliente de tartrato amónico (6.3.8) en tres porciones de 10 ml cada una. El contenido del matraz de filtrado se pone en el vaso usado para la precipitación. Se usan otros 20 ml adicionales de solución de tartrato para lavar las paredes del vaso y disolver el resto del precipitado.

A continuación se lavan cuidadosamente el crisol, el adaptador y el matraz de filtrado con 150-200 ml de agua y el agua de lavado se pone en el vaso usado para precipitación.

6.4.5 Valoración.—Se agita la disolución con un agitador magnético, se añaden unas gotas de púrpura de bromocresol y se va añadiendo la solución de amoníaco diluido (6.3.9) hasta que el color vira a violeta (la solución es débilmente ácida debido al residuo de ácido acético usado en el lavado).

Se añaden 10 ml de tampón de acetato (6.3.10), se sumergen los electrodos en la disolución y se valora potenciométricamente con solución estándar de «carbato» estando la punta de la bureta inmersa en la disolución.

El movimiento del papel registrador debe ser de aproximadamente 2 cm/ml. En valoración manual la velocidad no debe exceder de 2 ml/min.

El punto final es la intersección de las tangentes a las dos ramas de la curva de potenciales. A veces se observa que la inflexión en la curva es muy plana, lo cual puede evitarse mediante una cuidadosa limpieza del electrodo de platino (puliéndolo con papel abrasivo).

6.4.6 Determinación en blanco.—Al mismo tiempo que la determinación de la muestra problema (6.4.3) se lleva a cabo una determinación en blanco utilizando todo el proceso con 5 ml de metanol y 40 ml de agua, continuando según las instrucciones. El valor correspondiente al blanco debe estar por debajo de 1 ml; de otra forma habría que sospechar de la pureza de los reactivos (6.3.3) (6.3.8) (6.3.9) (6.3.10) especialmente en lo que respecta a su contenido en metales pesados. El valor del blanco «c» hay que tenerlo en cuenta para el cálculo del resultado final\*.

6.4.7 Control del factor de la disolución de «carbato».—Antes de una serie de determinaciones el factor de esta disolución debe determinarse diariamente. Se valoran 10 ml de la disolución de sulfato de cobre (6.3.12) después de la adición de 100 ml de agua y 10 ml de tampón acetato (6.3.10).

Si el consumo en ml es «a», el factor «f» es:  $f = \frac{10}{a}$  y todos

los resultados de las valoraciones hay que multiplicarlos por este factor (para no confundir con el «F» anterior).

6.5 Cálculo de los resultados.—Dado que cada tensioactivo no-iónico tiene un factor (F), dependiente del número de moles de óxido de etileno, los cálculos son relativos ya que se refieren a una sustancia patrón. Para ello se ha usado el nonil fenol con 10 moles de óxido de etileno (NP-10). Para esta sustancia se ha determinado un factor F de 54. Usando este factor se determina la cantidad de tensioactivo no-iónico presente en una muestra, expresada como  $\mu\text{g}$  de NP-10.

El cálculo es:

(b-c).f.54 =  $\mu\text{g}$  de tensioactivo no-iónico.  
(b-c).f.0,054 = mg de tensioactivo no-iónico.

\* Los valores del blanco pueden reducirse calentando los filtros de fibra de vidrio hasta 500°C durante cinco minutos antes de usarlos.

Donde:

- b = volumen de disolución de «carbato» usado para la muestra (ml).
- c = volumen de la disolución de «carbato» usado para el blanco (ml).
- F = factor de la disolución de «carbato».

6.6 *Presentación de los resultados.*—Los resultados deben ser expresados como mg/l de la siguiente forma:

- Menos de 1 mg/l, con dos decimales
- Más de 1 mg/l, con un decimal.

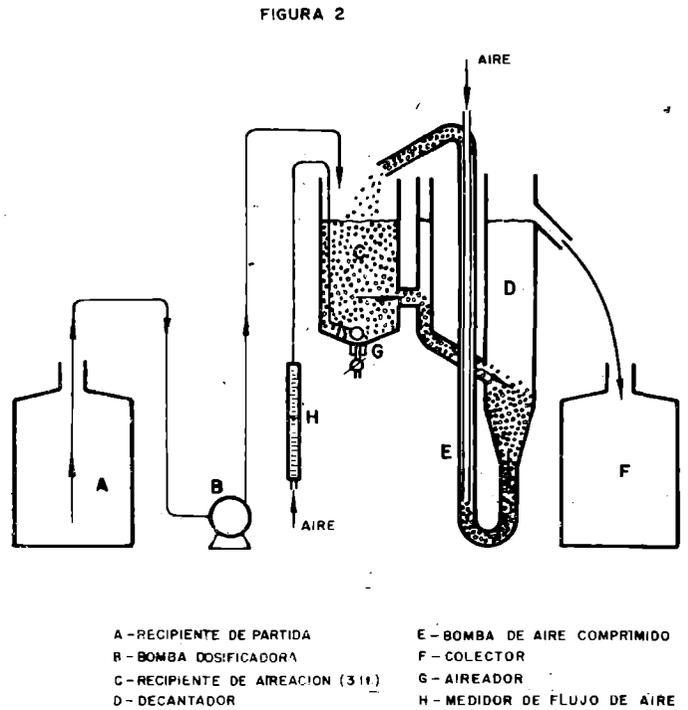
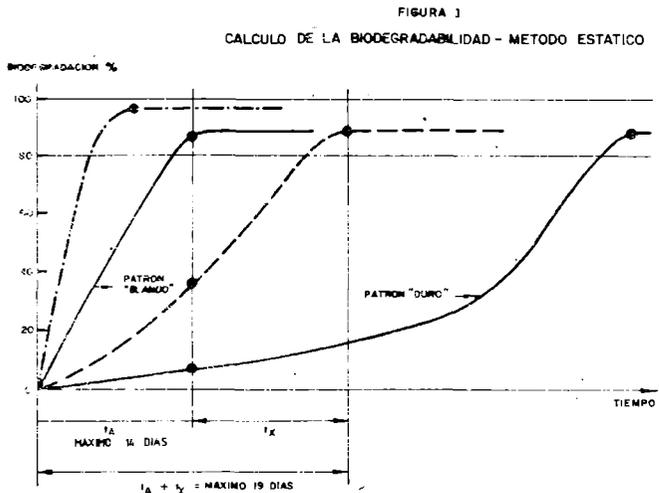


FIGURA 3

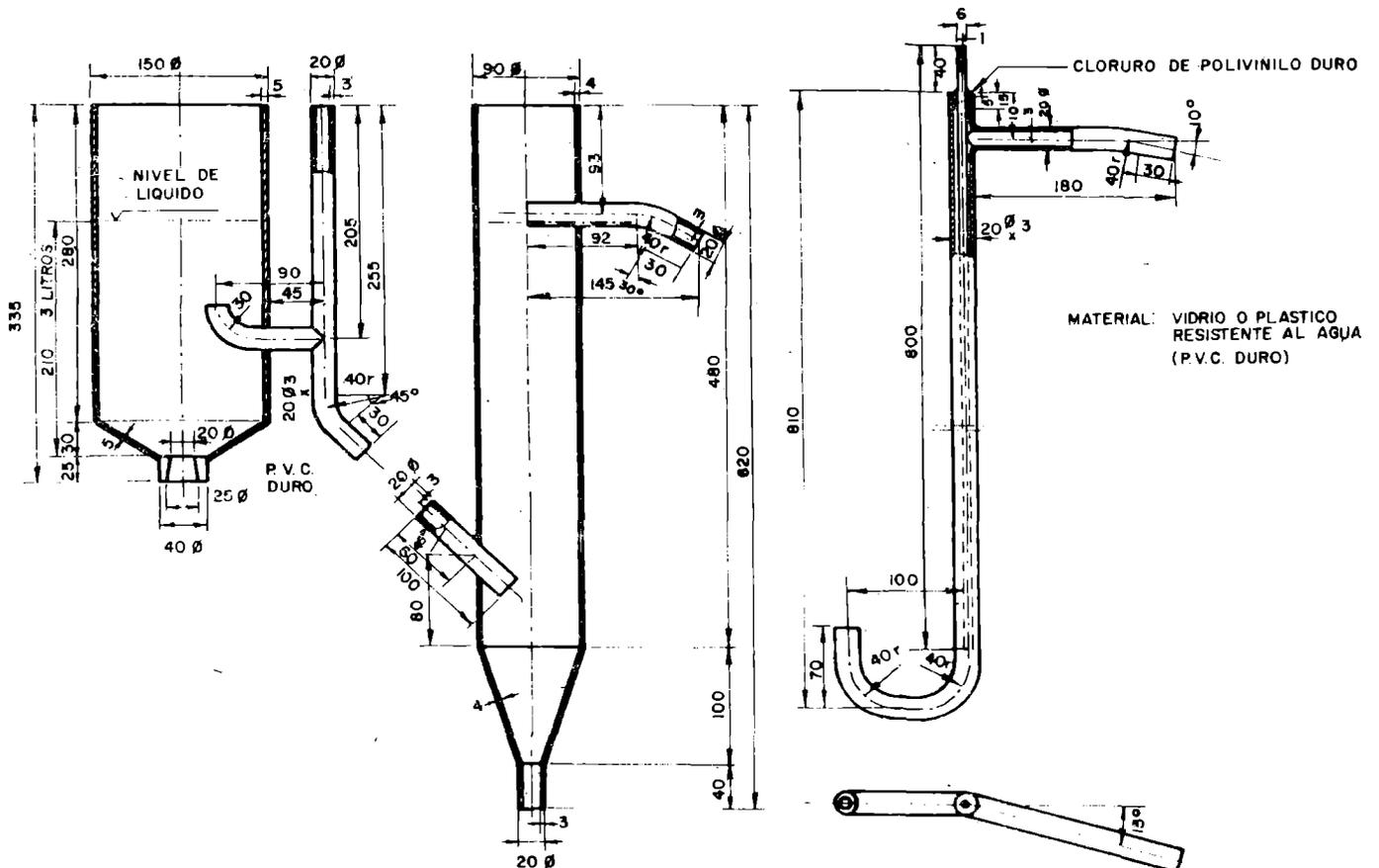


FIGURA 4

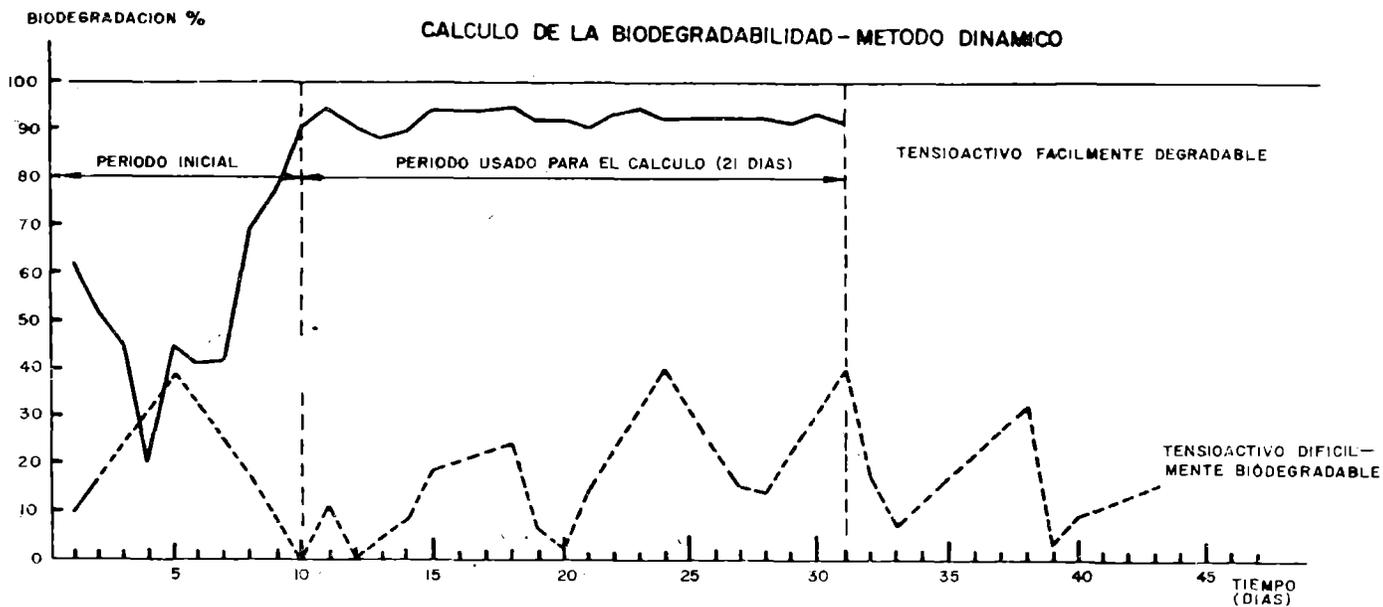
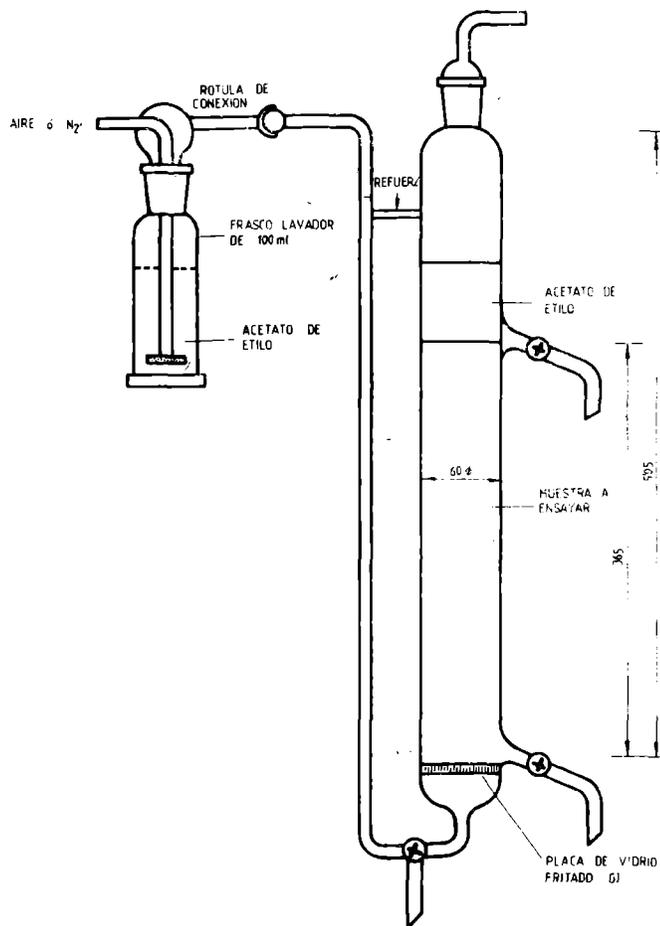


FIGURA 5

CALCULO PARA "STRIPPING" CON GAS



## ANEXO II

**Agentes tensioactivos no sujetos a las condiciones del artículo 2.º hasta el 31 de diciembre de 1990**

Primero.—Los de bajo poder espumante obtenidos por condensación de óxido de olefinas con productos tales como alcoholes, alquifenoles, glicoles, polioles, ácidos grasos, amidas o aminas siempre y cuando sean utilizados en detergentes clasificados en los puntos 3.1.2, 3.1.5, 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 ó 3.2.5 del artículo 3.º de la Reglamentación Técnico Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de detergentes.

Segundo.—Los éteres de alquilo y de alquilarilpoliglicoles bloqueados al final de la cadena, resistentes a los álcalis siempre y cuando sean utilizados en detergentes clasificados en los puntos 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 ó 3.2.5 del artículo 3.º de la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de detergentes.

Tercero.—Los de los tipos mencionados en los párrafos primero y segundo, siempre y cuando sean utilizados en detergentes empleados exclusivamente en las industrias metalúrgicas.

**MINISTERIO  
DE AGRICULTURA, PESCA  
Y ALIMENTACION**

**22424** *RESOLUCION de 29 de octubre de 1985, del FORPPA, por la que se suspende la concesión de restituciones a la exportación de cebada.*

La Comisión Delegada del Gobierno para Asuntos Económicos, en su reunión del día 28 de octubre de 1985, ha aprobado el siguiente acuerdo:

A partir de la publicación del presente acuerdo se suspende la concesión de restituciones a la exportación de cebada, autorizada por acuerdo de Consejo de Ministros de 19 de junio de 1985.

Lo que se hace público para general conocimiento.

Madrid, 29 de octubre de 1985.—El Presidente. Julián Arévalo Arias.