

373L0405

17. 12. 73

Jornal Oficial das Comunidades Europeias

Nº L 347/53

DIRECTIVA DO CONSELHO

de 22 de Novembro de 1973

relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície aniónicos

(73/405/CEE)

O CONSELHO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA:

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia e, nomeadamente, o seu artigo 100º,

Tendo em conta a Directiva do Conselho, de 22 de Novembro de 1973, respeitante à aproximação das legislações dos Estados relativas aos detergentes ⁽¹⁾ e, nomeadamente, o seu artigo 4º,

Tendo em conta a proposta da Comissão,

Tendo em conta o parecer do Parlamento Europeu ⁽²⁾,

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social ⁽³⁾,

Considerando que, a fim de permitir aos Estados-membros medir a taxa de biodegradabilidade dos agentes de superfície aniónicos, é oportuno empregar métodos de controlo já utilizados para esse efeito em alguns Estados-membros; que, em contrapartida, em caso de contestação, é necessário que o controlo da biodegradabilidade seja efectuado de acordo com um método de referência comum;

Considerando que é conveniente, tal como prevê o artigo 4º da Directiva de 22 de Novembro de 1973, fixar tolerâncias adequadas para a medição da biodegradabilidade a fim de tomarem precauções contra as incertezas dos métodos de controlo que podem conduzir a decisões de rejeição, com consequências económicas importantes; que uma decisão de rejeição só deve ser tomada se uma análise indicar uma taxa de biodegradabilidade inferior a 80 %,

Artigo 1º

A presente directiva diz respeito aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície aniónicos.

Artigo 2º

Em conformidade com as prescrições do artigo 4º da Directiva de 22 de Novembro de 1973, e tendo em conta as incertezas dos métodos de controlo, os Estados-membros proibirão a colocação no mercado e a utilização no seu território de um detergente se a medição da taxa de biodegradabilidade desse detergente apresentar um resultado inferior a 80 %, sendo esta medição efectuada por uma única análise de acordo com um dos seguintes métodos:

- método em vigor em França, aprovado pelo Despacho de 11 de Dezembro de 1970 publicado no «Journal Officiel de la République Française» nº 3, de 5 de Janeiro de 1971, e Norma Experimental T 73/-260 Fevereiro de 1971, editada pela «Association française de normalisation» (AFNOR),
- método em vigor na República Federal da Alemanha, aprovado pela «Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln» de 1 de Dezembro de 1962, publicada no «Bundesgesetzblatt» 1962, parte I, p. 698,
- método OCDE, publicado no relatório técnico da OCDE de 29 de Dezembro de 1970 relativo à «Determinação da biodegradabilidade dos agentes de superfície sintéticos aniónicos».

Artigo 3º

No âmbito do procedimento definido no nº 2 artigo de 5º da Directiva de 22 de Novembro de 1973, o parecer do laboratório será dado, no que respeita aos agentes de

⁽¹⁾ JO nº 347 de 12. 12. 1973, p. 51.

⁽²⁾ JO nº C 10 de 5. 2. 1972, p. 29.

⁽³⁾ JO nº C 89 de 23. 8. 1972, p. 13.

superfície aniónicas, com base no método de referência constituído pelo «teste de confirmação» OCDE, descrito no anexo da presente directiva.

Artigo 4º

1. Os Estados-membros porão em vigor as disposições legislativas regulamentares e administrativas necessárias para darem cumprimento à presente directiva no prazo de dezoito meses a contar da sua notificação e desse facto informarão imediatamente a Comissão.

2. Os Estados-membros devem assegurar que seja comunicado à Comissão o texto das principais disposições de

direito nacional que adoptarem no domínio regulado pela presente directiva.

Artigo 5º

Os Estados-membros são destinatários da presente directiva.

Feito em Bruxelas em 22 de Novembro de 1973.

Pelo Conselho

O Presidente

J. KAMPMANN

ANEXO

DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DOS AGENTES DE SUPERFÍCIE ANIÓNICOS

MÉTODO DE REFERÊNCIA

CAPÍTULO 1

1.1. Equipamento necessário

O método de medição baseia-se na utilização de uma instalação de lama activada, esquematizada na figura 1 e descrita de modo mais promenorizado na figura 2.

O equipamento compõe-se de um recipiente A, destinado a armazenar as águas residuais sintéticas, de uma bomba doseadora B, de uma cuba de arejamento C, de um decantador D, de uma bomba de ar comprimido E para reciclar a lama activada e de um recipiente F destinado a recolher o efluente tratado.

Os recipientes A e F devem ser em vidro ou em matéria plástica adequada e levar no mínimo 24 l. a bomba B deve assegurar uma alimentação regular da cuba de arejamento em efluente sintético; no decurso do funcionamento normal, esta cuba deve conter 3 l de mistura. Um vidro poroso G destinado ao arejamento é suspenso na cuba C no cimo do cone inferior desta cuba. A quantidade de ar insuflado pelo dispositivo de arejamento deve ser controlada por um rotâmetro H.

1.2. Efluente sintético

Para efectuar este ensaio, utiliza-se um efluente sintético preparando 24 litros (débito por dia) de uma solução que contenha, por cada litro de água da torneira, os seguintes elementos:

160 mg de peptona,
110 mg de extracto de carne,
30 mg de ureia,
7 mg de cloreto de sódio,
4 mg de cloreto de cálcio, 2 H₂O,
2 mg de sulfato de magnésio, 7H₂O
20 ± 2 mg de substância activa com o azul de metileno (MBAS).

Extrai-se a MBAS do produto que é objecto de ensaio mediante o meio indicado no capítulo 2 (2.1.2). O efluente sintético é preparado todos os dias.

1.3. Preparação das amostras

1.3.1. Os produtos de base que contêm unicamente MBAS podem ser experimentados no estado em que estão. O teor em MBAS deve ser doseado com a finalidade de preparar a solução (M) utilizada para o ensaio.

1.3.2. No caso de formulações, procede-se à determinação dos teores de MBAS e de sabão. Procede-se a uma extracção alcoólica nas seguintes condições:

1.3.2.1. Extracção com isopropanol se a taxa de sabão for inferior à taxa de MBAS (ver capítulo 2).

1.3.2.2. Extracção com isopropanol e eliminação de sabão se a amostra contiver mais sabão do que MBAS (veja capítulo 2).

Os extractos são dessecados e procede-se à determinação do seu teor em MBAS a fim de preparar as soluções (M).

1.4. Funcionamento da instalação

No início enche-se a cuba de arejamento C e o decantador D com efluente sintético. O decantador D deve ser fixado a uma altura tal que a cuba de arejamento contenha 3 litros. Logo a seguir põe-se a funcionar o dispositivo de admissão de ar, a bomba de ar comprimido E e o doseador B. O efluente sintético deve passar pela cuba de arejamento C com um débito de um litro por hora, o que dá um tempo médio de retenção de aproximadamente 3 horas.

É preciso regular o ritmo de arejamento de modo que o conteúdo da cuba C fique constantemente em suspensão e que o teor em oxigénio dissolvido seja no mínimo de 2 mg/l. A formação de espuma deve ser impedida por meios adequados. Contudo não se utilizará agentes antiespuma que tenham uma acção inibidora sobre a camada activada ou que contenham MBAS. A bomba E deve ser regulada de tal modo que haja na cuba de arejamento C uma reciclagem contínua e regular da lama activada saída do decantador. A lama que se acumulou no cimo da cuba de arejamento C, no fundo do decantador D ou no circuito de circulação, deve ser reposta em circulação pelo menos uma vez por dia por meio de escova ou por qualquer outro meio adequado. Quando a lama não decante, pode favorecer-se essa decantação por adição, repetida se for necessário, de fracções de 2 ml de uma solução a 5% de cloreto férrico.

O efluente saído do decantador D é recolhido na cuba F durante 24 horas; no fim deste período retira-se uma amostra depois de se ter procedido à homogeneização da mistura. A cuba deve então ser cuidadosamente limpa.

1.5. Controlo do dispositivo de medição

O teor MBAS (em mg/litro) do efluente sintético é determinado imediatamente antes da utilização.

O teor em MBAS (em mg/litro) da água residual recolhida durante 24 horas na cuba F deve ser determinado analiticamente pelo mesmo método, imediatamente após colheita. A concentração deve ser determinada a 0,1 mg MBAS/L aproximadamente.

Para verificar o bom andamento do processo, mede-se pelo menos duas vezes por semana a DQO do efluente sintético armazenado na cuba A, assim como a DQO das águas residuais acumuladas na cuba F. A DQO é determinada após a filtração. A diminuição da DQO exprime-se em %.

A diminuição da DQO deve estabilizar-se quando a degradação diária da MBAS é mais ou menos regular, isto é no fim do período inicial na figura 3.

O teor em matérias secas da lama activada contida na cuba de arejamento deve ser determinada duas vezes por semana (em g/litro). Se ultrapassar 2,5 g/litro, é preciso eliminar o excesso da lama activada.

A experimentação efectua-se à temperatura ambiente; esta temperatura deve ser regulada e nunca ser inferior a 18°C, nem ultrapassar 30 °C.

1.6. Cálculo de biodegradabilidade

A taxa de degradação da MBAS deve ser calculada diariamente a partir do teor em MBAS (expresso em mg/litro) do efluente sintético e da água residual correspondente recolhida na cuba F.

Os números de degradação assim obtidos devem ser apresentados graficamente, tal como se vê na figura 3 (nota 1.7.2).

Calcula-se a biodegradabilidade da MBAS como sendo a média aritmética dos números obtidos no decurso dos 21 dias que se seguem o período inicial, prazo durante o qual a degradação deve ter sido regular e a instalação ter funcionado sem qualquer anomalia. Em caso algum, a duração do período de adaptação ultrapassará 6 semanas.

1.7. Notas

1.7.1. Algumas legislações fazem intervir o teor em sabão no cálculo da biodegradabilidade.

1.7.2. Em alguns casos, a frequência das colheitas pode ser diminuída e reduzida ao ritmo de uma amostra todos os 2 ou 3 dias. Para calcular a média, serão todavia utilizados os resultados de pelo menos 14 colheitas diárias, repartidas no período de 21 dias de que trata o número 1.6.

CAPÍTULO 2

TRATAMENTO PRELIMINAR DOS PRODUTOS A EXAMINAR

2.1. Extracto alcoólico

O objectivo da extracção é eliminar dos produtos comercializados, os componentes insolúveis e inorgânicos que podem eventualmente perturbar o teste de degradação.

Não é necessária uma eliminação quantitativa, nem uma transferência quantitativa no extracto das substâncias activas de lavagem. Contudo, devem ser concentradas no extracto pelo menos 90 % das substâncias que reagem ao azul de metileno, presentes no produto a examinar.

Podem ser utilizados dois métodos para realizar a extracção alcoólica, um com etanol, outro com isopropanol. O método com isopropanol é especialmente conveniente quando se trata de extrair quantidades importantes, como é o caso para o teste de confirmação.

2.1.1. *Extracção com etanol*

2.1.1.1. Preparação da amostra

(i) Produtos em pó:

Preparar uma amostra representativa de aproximadamente 150 g, quer pelo método dos quartos alternados quer segundo a recomendação ISO n.º 607.

Passar esta amostra num triturador de facas, tipo caseiro, de modo que o pó obtido não apresente grãos mais grossos que 200 microns.

Homogeneizar devidamente o pó, colocá-lo numa caixa de pó.

(ii) Produtos líquidos:

Pesar, a 0,1 g aproximadamente, mais ou menos 40 g do produto, previamente homogeneizado. Colocá-los no balão descrito em 2.1.1.2. (iii).

Adicionar 50 ml de etanol — 2.1.1.2. (ii). Evaporar a seco em banho-maria, aspirando com fraca depressão os vapores, até que duas pesagens consecutivas não difiram mais que 0,1 g. As pesagens podem ser efectuadas com qualquer balança com precisão de 0,01 g.

2.1.1.2. Preparação da solução etanólica de base

(i) Princípio:

Extracção com etanol de uma quantidade de produto suficiente para começar as dosagens de sabão e ou outros aniónicos, e para o ensaios biológicos.

(ii) Reagente:

Etanol 95 – 96 %.

(iii) Aparelhos e utensílios:

Material habitual de laboratório, em especial:

balão de fundo redondo de um litro, colo curto, esmerilado fêmea CN 29/32, refrigerante direito 400 mm, esmerilado macho CN 29/32, filtro vidro de porosidade 10—20 microns, balão graduado de 1 litro.

2.1.1.3. Técnica

Colocar 40 ± 1 g de produto — 2.1.1.1. (i) — no balão de 1 litro, ou tomar o balão contendo o extracto seco preparado em 2.1.1.1. (ii). Seja E a massa em gramas da colheita de enseio.

Adicionar 500 ml de etanol — 2.1.1.2. (ii); adaptar o refrigerante, depois levar à ebulição 15 minutos com refluxo, passar a camada decantada sobre vidro poroso, sob fraca depressão e a quente. Repetir a operação com o resíduo do balão duas vezes com, 200 ml de etanol de cada vez. Juntar quantitativamente os extractos e a lavagem do filtro no balão graduado. Completar com etanol a um litro e homogeneizar.

2.1.2. *Extração com isopropanol*

Calcular a quantidade a utilizar a partir do teor em MBAS do produto comercializado, de modo a obter um extracto de 50 g aproximadamente, suficiente para dois ensaios.

2.1.2.1. *Aparelhos e utensílios*

De acordo com a importância da preparação:

Recipientes, com capacidade de 3 a 25 l, por exemplo, frasco com colo largo e recipientes esmaltados.

Trituradores a turbinas ou trituradores de bolas.

Cadinhos filtrantes (Büchner), com diâmetro até 30 cm.

Frascos de vácuo, com capacidade até 20 l.

Ampolas de decantação, com capacidade até 20 l.

Balões de destilação, com capacidade até 10 l.

Recipientes de recolha, com capacidade até 10 l.

Cápsulas de porcelana, com diâmetro aproximativo de 20 cm.

Colunas de destilação, refrigerantes, banhos-maria.

2.1.2.2. *Reagentes*

Água destilada ou de pureza equivalente.

Isopropanol, puro.

Carbonato de potássio (K_2CO_3), quimicamente puro.

Hidróxido de potássio (KOH), solução a 10%.

Sulfito de sódio (Na_2SO_3), puro, anidro.

2.1.2.3. *Técnica*

(i) *Tratamento prévio*

Produtos sólidos: desfazer com água destilada — 2.1.2.4. (i) — até à obtenção de uma massa fluida, a fim de destruir os grãos (agitar durante 10 minutos). Para 100 g de água utilizada, juntar 60 g de carbonato de potássio e agitar até à dissolução (10 minutos).

Produtos líquidos ou pastosos: tratar, em princípio, da mesma maneira que os produtos sólidos. A parte líquida destilável em banho-maria, determinada no decurso de um ensaio prévio sobre cerca de 10 g de produto, deve ser considerada como constituindo o teor em água, mesmo se houver ainda solventes orgânicos voláteis. Em função do teor em água encontrado, deve ser adicionado à colheita carbonato de potássio.

Produtos ácidos: neutralizar as suspensões ou soluções aquosas pela solução a 10% de hidróxido de potássio antes da adição do carbonato de potássio.

Produtos que contenham cloro activo: destruir o cloro juntando sulfito de sódio à sua suspensão ou solução, antes da neutralização. Um excesso não tem importância.

(ii) *Extracção*

Em seguida, juntar o isopropanol agitar tudo durante 30 minutos. Depois filtrar a mistura sob o vácuo. Lavar várias vezes o resíduo restante sobre o Büchner, com pequenas quantidades de isopropanol. Transferir o filtrado, que deve sempre separar-se em duas camadas no frasco de vácuo, para uma ampola de decantação. Limpar com o isopropanol. Tirar por baixo e rejeitar a camada aquosa inferior. Filtrar sobre filtro de pregas, a camada alcoólica superior e colocá-la no balão de destilação. Destilar o isopropanol — 2.1.2.4. (iii) — em banho-maria, o mais completamente possível. Transferir o resíduo da destilação quantitativamente para uma cápsula de porcelana e limpar com isopropanol. Concentrar o conteúdo de cápsula em banho-maria agitando frequentemente. A concentração termina no momento em que duas pesagens realizadas com uma hora de intervalo diferem menos de 10 g. Dissolver o extracto água, em banho-maria. Determinar o teor em MBAS desta solução.

Aplicar a fórmula seguinte:

$$\frac{\text{g MBAS na solução de extracto}}{\text{g MBAS no produto comercializado}} \times 100 = \% \text{ MBAS rendimento da extracção}$$

2.1.2.4. *Observações:*

Durante a execução da extracção, ter em conta as seguintes indicações:

- (i) Dada a variedade dos produtos de lavagem e de limpeza, é impossível indicar uma proporção numérica fixa que seja geralmente válida para a quantidade de água e de isopropanol susceptível de ser utilmente utilizada para o ensaio de um determinado produto. Por experiência, sabe-se que as quantidades necessárias variam nas proporções (em partes) abaixo indicadas:

Produtos de lavagem e limpeza (em peso)	Água (em volume)	Isopropanol (em volume)
1	0,5—2	1—2,5

Contudo, em princípio não há limites superiores para a água e para o isopropanol.

Quanto mais a massa se aglomerar na suspensão, maior é a necessidade em água. Convém juntar tanta água quanto necessário para que não haja vestígios de depósito durante a agitação.

A quantidade útil de isopropanol não deve ser inferior à proporção seguinte:

Produto de lavagem e de limpeza isopropanol = 1/1

Uma quantidade superior de isopropanol é necessária quando o teor em MBAS do produto comercializado ultrapasse largamente 10% ou se durante a agitação se verificar uma separação rápida das duas fases.

- (ii) A água deve ser saturada de carbonato de potássio. Um excesso mínimo deste último não é importante. Se a concentração em carbonato de potássio for muito baixa ou se a separação das camadas não se produzir, ou a fase isopropanol permanecer demasiado hidratada, o que perturba o poder de extracção.
- (iii) O isopropanol destilado contém água e pode ser saturado com o carbonato de potássio. A camada inferior que se separa deve então ser eliminada. O isopropanol restante pode ser utilizado para uma nova preparação de extracção. Os produtos de destilação provenientes de tratamentos de produtos líquidos que são susceptíveis de conter outros solventes devem ser rejeitados.

2.2. Separação do sabão no extracto com isopropanol

O ensaio da biodegradabilidade de um detergente comercial pode estar falseado, mesmo se se utilizar um extracto com isopropanol. As curvas de degradação de um produto facilmente biodegradável apresentam por vezes um aspecto semelhante ao obtido no caso de um produto dificilmente degradável (TBS). Antes de controlar a biodegradabilidade da MBAS, é então necessário retirar do extracto de isopropanol uma grande parte do sabão que pode falsear os resultados.

A presente prescrição é prevista a fim de poder separar grandes quantidades de sabão do extracto com isopropanol, através de um método de laboratório. O extracto assim obtido só será utilizado para o ensaio de degradabilidade do MBAS, mas não para outras separações ou determinações analíticas.

2.2.1. Princípio

Dissolução no metanol de uma quantidade suficiente de extracto de isopropanol para dispor de 25 g de MBAS pelo mínimo. Acidificação da solução com o ácido clorídrico a fim de libertar os ácidos gordos do sabão. Adição de água até que a proporção de metanol e de água atinja 80:20, em seguida a extracção dos ácidos gordos com o Hexano. Rejeição do extrato assim obtido. Realcalinização da fase metanol-água e sem seguida concentração por evaporação até à dissecação completa.

Utilização directa do resíduo seco para o ensaio de degradação depois da determinação do seu teor em MBAS.

2.2.2. Técnica

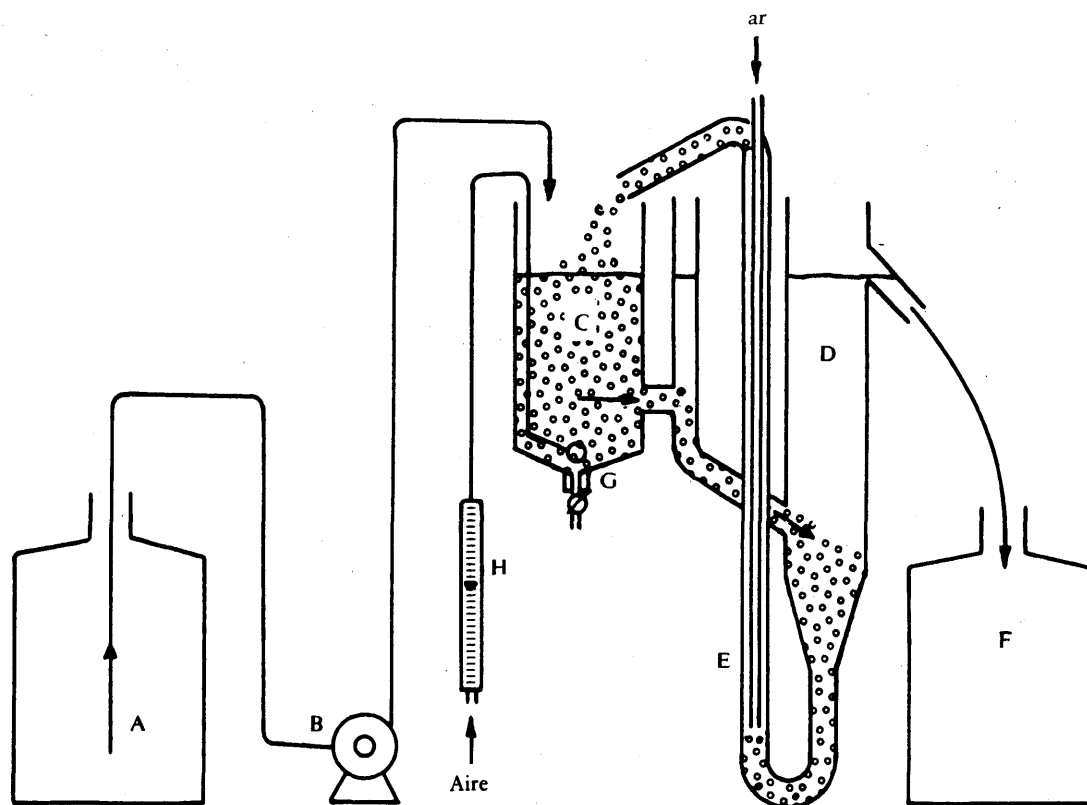
Num frasco cónico de 2 l, dissolver em aproximadamente 100 ml de metanol, uma quantidade de extracto de isopropanol contendo no mínimo 30 g de MBAS, aquecendo moderadamente. Após ter adicionado 800 ml de metanol, juntar 5 a 10 gotas de uma solução de azul de bromofenol (a 0,04%) e levar o pH a 3 (coloração amarela) por adição de ácido clorídrico 2 N (solução de azul de bromofenol: dissolver 0,4 g de azul de bromofenol em 200 ml de etanol a 96% e juntar água destilada para levar e volume a 1 000 ml). Completar com água destilada para levar ao total o volume a 1 000 ml, tendo em conta o volume de ácido clorídrico adicionado.

Para extrair os ácidos gordos, colocar a solução numa ampola de decantação de dimensão adequada e agitá-la uma vez com 300 ml e duas vezes com 200 ml de n-hexano. A extracção pode assim efectuar-se em várias pequenas ampolas de decantação. Se houver formação de camadas intermédias turvas, juntá-las à fase inferior aquando das duas primeiras extracções e à fase superior na altura da última extracção. No caso de um teor muito forte de sabão, se o volume do solvente seco não for suficiente para assegurar a dissolução e a extracção, utilizar quantidades mais importantes.

Juntar as fracções de n-hexano e lavá-las com 200 ml de uma mistura de metanol e de água (na proporção de 80 para 20). Deixar as camadas intermediárias turvas na fase de n-hexano e deitá-las fora.

Reunir as fracções metanol/água e levar o pH a 9 por adição de hidróxido de sódio 1 N, verificando-o com fenolftaleína. Concentrar a solução em banho-maria até à evaporação do metanol. Dissolver de novo o extracto na água em banho-maria. Determinar o teor em MBAS desta solução pelo método precedentemente descrito.

Figura 1



- A — Recipiente de armazenagem
- B — Bomba doseadora
- C — Cuba de arejamento
- D — Decantador
- E — Bomba de ar comprimido
- F — Recipiente de recolha
- G — Arejador (vidro poroso)
- H — Rotâmetro para o ar

Figura 2

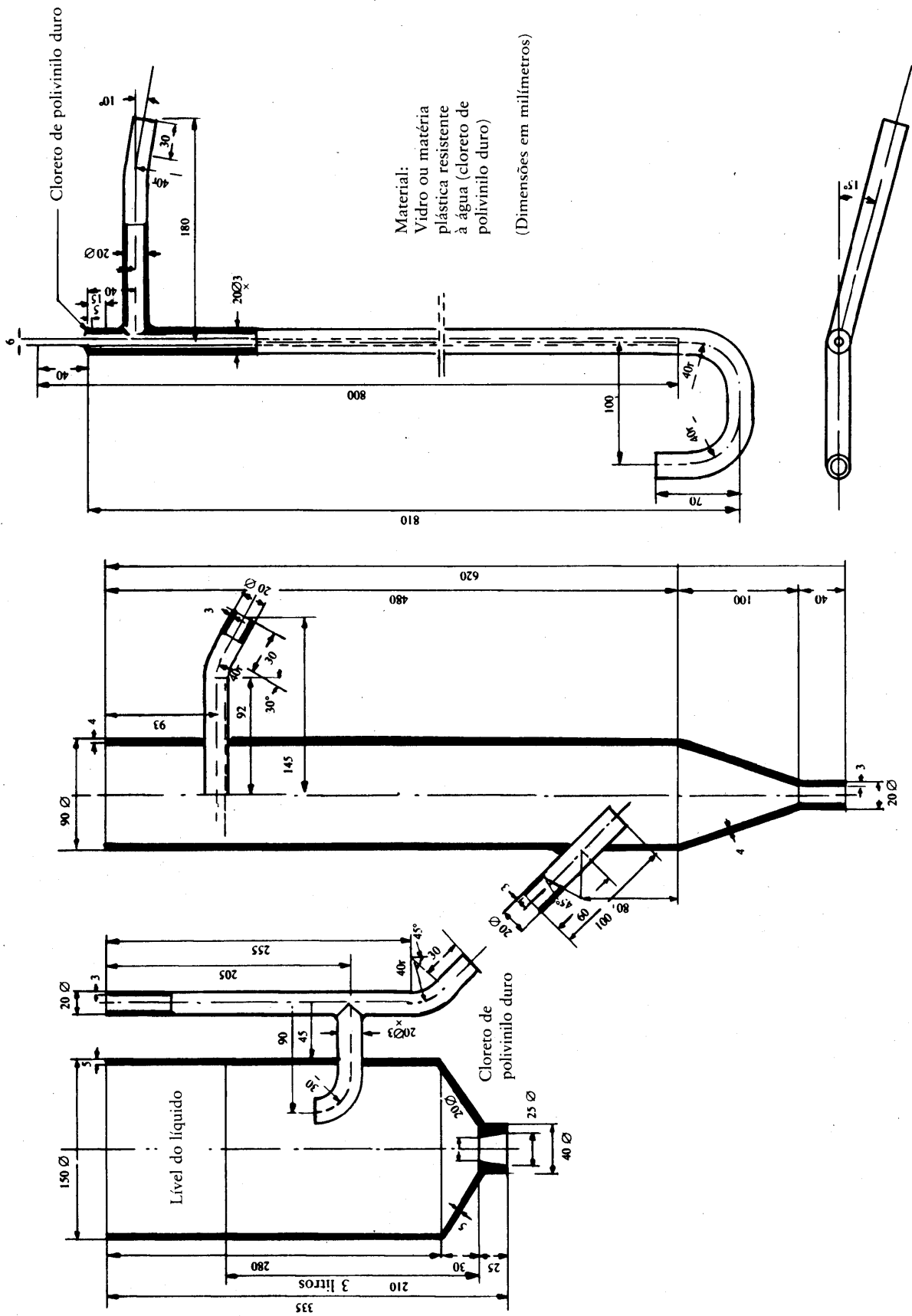


Figura 3
Cálculo de biodegradabilidade — Teste de confirmação

