

Acest document are doar scop informativ și nu produce efecte juridice. Instituțiile Uniunii nu își asumă răspunderea pentru conținutul său. Versiunile autentice ale actelor relevante, inclusiv preambulul acestora, sunt cele publicate în Jurnalul Oficial al Uniunii Europene și disponibile pe site-ul EUR-Lex. Aceste texte oficiale pot fi consultate accesând linkurile integrate în prezentul document.

► **B**      ► **C1** **REGULAMENTUL (CE) NR. 648/2004 AL PARLAMENTULUI EUROPEAN  
ȘI AL CONSILIULUI**  
**din 31 martie 2004**  
**privind detergenții ◀**  
(Text cu relevanță pentru SEE)  
(JO L 104, 8.4.2004, p. 1)

Astfel cum a fost modificat prin:

		Jurnalul Oficial		
		NR.	Pagina	Data
► <b>M1</b>	Regulamentul (CE) nr. 907/2006 al Comisiei din 20 iunie 2006	L 168	5	21.6.2006
► <b>M2</b>	Regulamentul (CE) nr. 1336/2008 al Parlamentului European și al Consiliului din 16 decembrie 2008	L 354	60	31.12.2008
► <b>M3</b>	Regulamentul (CE) nr. 219/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 11 martie 2009	L 87	109	31.3.2009
► <b>M4</b>	Regulamentul (CE) nr. 551/2009 al Comisiei din 25 iunie 2009	L 164	3	26.6.2009
► <b>M5</b>	Regulamentul (UE) nr. 259/2012 al Parlamentului European și al Consiliului din 14 martie 2012	L 94	16	30.3.2012

rectificat prin:

- **C1** Rectificare, JO L 257, 23.9.2016, p. 17 (648/2004)

▼ B▼ C1

**REGULAMENTUL (CE) NR. 648/2004 AL PARLAMENTULUI  
EUROPEAN ȘI AL CONSILIULUI**

**din 31 martie 2004**

**privind detergenții**

▼ B

(Text cu relevanță pentru SEE)

*Articolul 1*

**Obiective și domeniu de aplicare**

(1) Prezentul regulament stabilește norme pentru realizarea liberei circulații a detergenților și agenților tensioactivi pentru detergenți pe piața internă, asigurând, în același timp, un grad înalt de protecție a mediului și a sănătății umane.

(2) În acest sens, prezentul regulament armonizează normele prezentate în continuare pentru introducerea pe piață a detergenților și a agenților tensioactivi pentru detergenți:

- biodegradabilitatea agenților tensioactivi din detergenți;
- restricții sau interdicții privind agenții tensioactivi din motive de biodegradabilitate;

▼ M5

- etichetarea suplimentară a detergenților, care să includă parfumurile alergene;
- informațiile pe care producătorii trebuie să le pună la dispoziția autorităților competente și a personalului medical din statele membre;
- limitări ale conținutului de fosfați și de alți compuși ai fosforului în detergenții de rufe destinați consumatorilor și în detergenții pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor.

▼ B

*Articolul 2*

**Definiții**

În sensul prezentului regulament:

1. „Detergent” înseamnă orice substanță sau ► M2 amestec ◀ care conține săpunuri și/sau alți agenți tensioactivi destinați proceselor de spălare și curățare. Detergenții pot fi sub forme diferite (lichidă, pulbere, pastă, bucăți, blocuri, piesă turnată, piesă fasonată etc.) și să se comercializeze pentru uz casnic, în scopuri instituționale sau industriale.

Alte produse care se pot considera detergenți sunt:

- „► M2 amestec ◀ auxiliar de spălare”, destinat înmuierii (prespălării), clătirii sau albirii hainelor, lenjeriei de uz casnic etc.;

**▼ B**

- „balsam pentru rufe”, destinat modificării tușeului țesăturilor în operațiile de completare a spălării țesăturilor;
- „►**M2** amestec ◀ de curățare”, pentru produsele de întreținere domestică de uz general și/sau alte produse de curățare pentru suprafețe (de exemplu, materiale, produse, mașini, instalații mecanice, mijloace de transport și echipamente conexe, instrumente, aparatură etc.);
- „Alte ►**M2** amestecuri ◀ de curățare și spălare”, destinate altor procese de spălare și curățare.

**▼ M5**

- 1a. „Detergent de rufe destinat consumatorilor” înseamnă un detergent de rufe introdus pe piață în vederea utilizării de către nespecialiști, inclusiv în spălătoriile publice.
- 1b. „Detergent pentru mașini automate de spălat vase destinat consumatorilor” înseamnă un detergent introdus pe piață în vederea utilizării în mașinile automate de spălat vase de către nespecialiști.

**▼ B**

2. „Spălarea” înseamnă curățarea rufelor, țesăturilor, vaselor și a altor suprafețe dure.

**▼ M5**

3. „Curățare” înseamnă procesul prin care o depunere nedorită este îndepărtată de pe un substrat sau dintr-un substrat și adusă în stare de soluție sau dispersie.

**▼ B**

4. „Substanța” înseamnă elementele chimice și compușii acestora în stare naturală sau obținuți prin orice proces de producție, care includ orice aditiv necesar pentru menținerea stabilității produselor și orice impuritate rezultată din procedeul utilizat, dar exclud orice solvent care poate să fie separat fără să afecteze stabilitatea substanței sau să modifice compoziția acesteia.
5. „►**M2** Amestecul ◀” înseamnă un amestec sau o soluție compusă din două sau mai multe substanțe.
6. „Agentul tensioactiv” înseamnă orice substanță organică și/sau ►**M2** amestec ◀ organic utilizat în detergenți, care are proprietăți tensioactive și care conține una sau mai multe grupe hidrofile și una sau mai multe grupe hidrofobe de natură și dimensiuni care să facă posibile reducerea tensiunii superficiale a apei și formarea unor monostraturi întinse sau adsorbite la interfața apă-aer, precum și formarea de emulsii și/sau microemulsii și/sau micle și adsorbția la interfețele apă-solid.

**▼B**

7. „Biodegradarea primară” înseamnă modificarea structurală (transformarea) a unui agent tensioactiv de către microorganisme, care conduce la pierderea proprietăților tensioactive ale acestuia datorită degradării substanței de bază și pierderii, în consecință, a proprietății tensioactive determinate prin metodele de testare specificate la anexa II.
8. „Biodegradarea aerobă finală” înseamnă nivelul biodegradării rezultate atunci când microorganismele utilizează agentul tensioactiv în totalitate, în prezența oxigenului, ducând la descompunerea acestuia în bioxid de carbon, apă și săruri minerale ale oricăror altor elemente prezente (mineralizare), determinate prin metodele de testare specificate la anexa III, și noi componente celulare microbiene (biomasă).

**▼M5**

9. „Introducere pe piață” înseamnă prima punere la dispoziție pe piața Uniunii. Importul pe teritoriul vamal al Uniunii se consideră introducere pe piață.
- 9a. „Punere la dispoziție pe piață” înseamnă orice furnizare în vederea distribuției, a consumului sau a uzului pe piața Uniunii în cursul unei activități comerciale, contra cost sau gratuit.

**▼B**

10. „Producătorul” înseamnă persoana fizică sau juridică responsabilă de introducerea pe piață a unui detergent sau a unui agent tensioactiv pentru un detergent; în special un producător, importator, ambalator care lucrează pe cont propriu sau orice persoană care schimbă caracteristicilor unui detergent sau ale unui agent tensioactiv pentru un detergent sau realizează sau modifică etichetarea acestora se consideră a fi producător. Un distribuitor care nu schimbă caracteristicile etichetării sau ambalării unui detergent sau ale unui agent tensioactiv pentru un detergent nu se consideră a fi producător, cu excepția cazului în care exercită o activitate de importator.
11. „Personal medical” înseamnă o persoană autorizată care practică medicina, sau o persoană care-și desfășoară activitatea sub îndrumarea unei persoane autorizate care practică medicina, care oferă îngrijire medicală, pune diagnostice sau administrează tratamente și care trebuie să respecte secretul profesional.
12. „Detergentul industrial și instituțional” înseamnă un detergent pentru spălare și curățare în afara sferei domestice, realizate de personal specializat care utilizează produse specifice.

*Articolul 3***Introducerea pe piață**

(1) La introducerea pe piață, detergentii și agenții tensioactivi pentru detergenți menționați la articolul 1 se conformează condițiilor, caracteristicilor și limitelor stabilite prin prezentul regulament și anexele la acesta și, după caz, Directivei 98/8/CE și oricărei alte legislații comunitare relevante. Agenții tensioactivi care sunt și substanțe active în sensul Directivei 98/8/CE și care se utilizează ca dezinfectanți sunt exceptați de la aplicarea dispozițiilor din anexele II, III, IV și VIII la prezentul regulament, cu condiția ca:

**▼B**

- (a) să fie specificați în lista din anexa I sau IA la Directiva 98/8/CE sau
- (b) să fie componente ale produselor biocide autorizate conform Directivei 98/8/CE articolul 15 alineatul (1) sau (2) sau
- (c) să fie componente ale produselor biocide autorizate conform măsurilor de tranziție sau sub rezerva programului de lucru de 10 ani prevăzut la articolul 16 din Directiva 98/8/CE.

În schimb, se consideră că acești agenți tensioactivi sunt dezinfectanți și detergenți în compoziția cărora intră sunt supuși dispozițiilor de etichetare pentru dezinfectanți din anexa VII A.

- (2) Producătorii de detergenți și/sau de agenți tensioactivi pentru detergenți sunt stabiliți în Comunitate.
- (3) Producătorii sunt responsabili de conformitatea detergenților și/sau a agenților tensioactivi pentru detergenți cu dispozițiile prezentului regulament și ale anexelor la acesta.

*Articolul 4***Limitările bazate pe biodegradabilitatea agenților tensioactivi**

- (1) Conform prezentului regulament, agenții tensioactivi și detergenții ce conțin agenți tensioactivi care îndeplinesc criteriile pentru biodegradarea aerobă finală prevăzute de anexa III se pot introduce pe piață fără alte limitări referitoare la biodegradabilitate.
- (2) În cazul în care un detergent conține agenți tensioactivi cu un nivel de biodegradare aerobă finală mai scăzut decât cel stipulat la anexa III, producătorii de detergenți industriali sau instituționali ce conțin agenți tensioactivi și/sau de agenți tensioactivi pentru detergenți industriali sau instituționali pot să solicite o derogare. Solicitățile de derogare se fac și se soluționează conform articolelor 5, 6 și 9.
- (3) Nivelul biodegradabilității primare se măsoară pentru toți agenții tensioactivi din detergenții care nu dau rezultate corespunzătoare la testele de biodegradare aerobă. Pentru agenții tensioactivi din detergenți cu un nivel de biodegradabilitate primară mai scăzut decât cel stipulat la anexa II nu se acordă derogare.

**▼M5***Articolul 4a***Limitări ale conținutului de fosfați și de alți compuși ai fosforului**

Detergenții enumerați în anexa VIa care nu respectă limitările conținutului de fosfați și de alți compuși ai fosforului stabilite în anexa respectivă nu mai pot fi introduși pe piață din datele prevăzute în anexa menționată.



## Articolul 5

### Acordarea derogării

(1) Solicitarea derogării de către un producător se face prin trimiterea unei cereri autorității competente a statului membru în cauză, menționată la articolul 8 alineatul (1) și Comisiei, oferind dovezi referitoare la criteriile menționate la articolul 6 alineatul (1). Statele membre pot condiționa solicitarea derogării de plata unei taxe autorității competente a statului membru. Aceste eventuale taxe se percep fără discriminare și nu depășesc costul analizării cererii.

(2) Cererile includ o documentație tehnică care furnizează toate informațiile și justificările necesare pentru evaluarea aspectelor de siguranță referitoare la utilizarea specifică a agenților tensioactivi din detergenții care nu respectă limitele de biodegradabilitate stabilite la anexa III.

Pe lângă rezultatele testelor stipulate la anexa III, documentația tehnică include informațiile și rezultatele testelor stipulate la anexele II și IV.

Testele prevăzute de anexa IV, punctul 4 se realizează pe baza unei proceduri în etape. Procedura în etape se definește într-un document de orientare tehnică ce urmează a fi adoptat în conformitate cu procedura menționată la articolul 12 alineatul (2) până la 8 aprilie 2007. Documentul de orientare menționat mai specifică, după caz, testele la care ar trebui să se aplice principiile bunei practici de laborator.

(3) Autoritatea competentă a statului membru care primește cererile pentru derogare în conformitate cu alineatele (1) și (2) examinează cererile, evaluează conformitatea acestora cu condițiile de derogare și informează Comisia cu privire la rezultate în termen de șase luni de la primirea cererii complete.

În cazul în care autoritatea competentă a statului membru apreciază că este necesar pentru evaluarea riscului pe care poate să-l provoace o substanță și/sau un ►**M2** amestec ◀, solicită, în termen de trei luni de la primirea cererii, informații suplimentare, verificarea și/sau teste de confirmare referitoare la substanțele și/sau ►**M2** amestecurile ◀ respective sau la produsele rezultate în urma transformării acestora, pentru care a primit notificări sau informații conform prezentului regulament. Termenul necesar pentru evaluarea dosarului de către autoritatea competentă a statului membru începe să curgă numai după completarea dosarului cu informațiile suplimentare. În cazul în care informațiile solicitate nu sunt oferite în termen de 12 luni, cererea se consideră incompletă și nu mai este valabilă. În acest caz nu se aplică articolul 6 alineatul (2).

În cazul în care se cer informații suplimentare despre metaboliți, ar trebui să se utilizeze strategii de testare în trepte pentru a garanta utilizarea maximă a metodelor de test *in vitro* și a altor metode de testare care nu utilizează animale.

**▼B**

(4) Pe baza, în special, a evaluării realizate de statele membre, Comisia poate să acorde o derogare conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2). După caz, înaintea acordării acestei derogări, Comisia procedează la o evaluare suplimentară a elementelor indicate la alineatul (3) din prezentul articol. Comisia decide în termen de 12 luni de la primirea evaluării de la statul membru, cu excepția situației din Decizia 1999/468/CE articolul 5 alineatele (4) și (6), pentru care termenul este de 18 luni.

(5) Aceste derogări pot să permită, să limiteze sau să restrângă în mod serios introducerea pe piață și utilizarea agenților tensioactivi drept componente ale detergenților, în funcție de rezultatele evaluării complementare a riscurilor, definite la anexa IV. Acestea pot să includă o perioadă de retragere treptată pentru introducerea pe piață și utilizarea agenților tensioactivi drept componente în detergenți. Comisia poate să revizuiască o derogare de îndată ce dispune de informații care să justifice o revizuire semnificativă a documentației tehnice ce însoțește cererea de derogare. În acest sens, producătorul prezintă Comisiei, la cerere, o documentație tehnică actualizată, referitoare la elementele menționate de anexa IV punctul 2. Pe baza acestor informații actualizate, Comisia poate să decidă prelungirea, modificarea sau revocarea derogării. Alineatele (1)-(4) și (6) din prezentul articol și articolul 6 se aplică *mutatis mutandis*.

(6) Comisia publică lista agenților tensioactivi pentru care s-a obținut derogare, împreună cu condițiile sau limitările de utilizare corespunzătoare, conform anexei V.

#### Articolul 6

##### Condiții pentru acordarea derogării

(1) În cazul în care Comisia ia în considerare acordarea unei derogări, aceasta procedează conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2) și pe baza criteriilor următoare:

- utilizarea mai degrabă în aplicații slab dispersive, decât în aplicații puternic dispersive;
- utilizarea numai în aplicații industriale și/sau instituționale specifice;
- riscul pentru mediu sau pentru sănătate, prezentat de volumul de vânzări și de modul de utilizare în întreaga Comunitate este scăzut în comparație cu avantajele socio-economice, inclusiv siguranța alimentelor și standardele de igienă.

(2) Atât timp cât Comisia nu hotărăște cu privire la o cerere de derogare, introducerea pe piață și utilizarea agentului tensioactiv în cauză pot continua, cu condiția ca producătorul să poată prezenta dovezi că agentul tensioactiv se utiliza deja pe piața comunitară la data intrării în vigoare a prezentului regulament și că cererea de derogare s-a făcut în termen de doi ani de la data respectivă.

**▼B**

(3) În cazul în care Comisia refuză acordarea unei derogări, o face în termen de 12 luni de la primirea evaluării, menționate la articolul 5 alineatul (3), de la un stat membru, cu excepția cazului în care se aplică articolul 5 alineatele (4) și (6) din Decizia 1999/468/CE, când termenul este de 18 luni. Se poate stabili o perioadă de tranziție în care să se procedeze la o retragere treptată de pe piață și din uz a agentului tensioactiv în cauză. Perioada de tranziție este de maxim doi ani de la data hotărârii Comisiei.

(4) Comisia publică la anexa VI lista agenților tensioactivi identificați că nu respectă prezentul regulament.

*Articolul 7***Testarea agenților tensioactivi**

Toate testele menționate la articolele 3 și 4 și la anexele II, II, IV și VIII se realizează conform standardelor menționate de anexa I.1 și conform cerințelor de testare prevăzute la articolul 10 alineatul (5) din Regulamentul (CEE) nr. 793/93 . În acest sens, este suficient să se aplice fie standardul EN ISO/CEI, fie principiile bunei practici de laborator, cu excepția acelor teste pentru care principiile bunei practici de laborator au devenit obligatorii. Pentru agenții tensioactivi utilizați în detergenții care au fost introduși pe piață înainte de intrarea în vigoare a standardului menționat anterior, se pot accepta, de la caz la caz, testele existente care s-au realizat cu utilizarea celor mai bune cunoștințe științifice disponibile și după un standard comparabil cu cele menționate la anexa I. Producătorul sau statul membru poate să prezinte Comisiei orice caz asupra căruia există îndoieli sau un diferend. Atunci se ia o decizie conform procedurii stabilite la articolul 12 alineatul (2).

*Articolul 8***Obligațiile statelor membre**

(1) Statele membre numesc autoritatea sau autoritățile competente însărcinate cu transmiterea și schimbul de informații referitoare la aplicarea prezentului regulament și informează Comisia cu privire la denumirea și adresa completă a autorităților respective.

(2) Fiecare stat membru comunică celorlalte state membre și Comisiei lista cu denumirea și adresa completă a laboratoarelor acreditate care sunt competente și autorizate să realizeze testele prevăzute de prezentul regulament. Statele membre prezintă dovada competenței laboratoarelor menționate anterior conform standardului EN ISO/CEI 17025 menționat de anexa I.1. Cerința menționată se consideră îndeplinită în cazul în care statul membru verifică conformitatea laboratoarelor cu principiile bunei practici de laborator conform articolului 2 din Directiva 2004/9/CE.

(3) În cazul în care autoritatea competentă a unui stat membru are motive să considere că un laborator acreditat nu are competența menționată la alineatul (2), aceasta sesizează comitetul menționat la articolul 12 cu privire la acest subiect. În cazul în care Comisia



**▼B**

decide că laboratorul nu are competența necesară, denumirea laboratorului acreditat se elimină din lista menționată la alineatul (4). Se aplică articolul 15 alineatul (2), cu excepția cazului laboratoarelor care fac dovada respectării cerințelor buneii practici de laborator, pentru care se aplică dispozițiile cu privire la neconformitate de la articolele 5 și 6 din Directiva 2004/9/CE.

**▼M5**

(4) Comisia pune la dispoziția publicului listele autorităților competente menționate la alineatul (1) și a laboratoarelor acreditate menționate la alineatul (2).

**▼B***Articolul 9***Informațiile pe care trebuie să le furnizeze producătorii**

(1) ►**M2** Fără a aduce atingere articolului 45 din Regulamentul (CE) nr. 1272/2008 al Parlamentului European și al Consiliului din 16 decembrie 2008 privind clasificarea, etichetarea și ambalarea substanțelor și a amestecurilor<sup>(1)</sup>, producătorii care introduc pe piață substanțele și/sau amestecurile care intră sub incidența prezentului regulament pun la dispoziția autorităților competente ale statelor membre următoarele: ◀

- informații privind unul sau mai multe rezultate ale testelor menționate la anexa III;
- pentru acei agenți tensioactivi care dau rezultate negative la testele menționate de anexa III și care fac obiectul unei cereri de derogare conform articolului 5:
  - (i) o documentație tehnică privind rezultatele testelor menționate la anexa II;
  - (ii) o documentație tehnică privind rezultatele testelor și informațiile menționate în anexa IV.

(2) Ori de câte ori substanțele și/sau ►**M2** amestecurile ◀ specificate în prezentul regulament sunt introduse pe piață, producătorul este responsabil de realizarea corectă a testelor pertinente menționate anterior. De asemenea, producătorul trebuie să facă disponibilă documentația privind testele realizate pentru a dovedi că respectă prezentul regulament și că este abilitat să beneficieze de drepturile de proprietate referitoare la rezultatele testelor, cu excepția acelor rezultate ale testelor care sunt deja de domeniul public.

(3) Producătorii care introduc pe piață ►**M2** amestecurile ◀ specificate de prezentul regulament pun la dispoziția oricărui membru al personalului medical, la cerere, fără întârziere și cu titlu gratuit, o fișă tehnică a componentelor, stipulată în anexa VII C.

Aceasta nu aduce atingere dreptului unui stat membru de a solicita ca această fișă tehnică să fie transmisă unui anumit organism public special pe care statul membru l-a numit pentru a furniza aceste informații personalului medical.

Organismul public special și personalul medical respectă caracterul confidențial al informațiilor conținute în fișa tehnică, utilizată numai în scopuri medicale.

*Articolul 10***Măsuri de control**

(1) Autoritățile competente ale statelor membre pot să aplice detergenților introduși pe piață, după caz, toate măsurile de control necesare pentru a asigura conformitatea produsului cu dispozițiile prezentului regulament. Metodele de referință sunt metodele de testare și analitice

<sup>(1)</sup> JO L 353, 31.12.2008, p. 1.

**▼B**

menționate în anexa VIII. Măsurile de control menționate nu-i obligă pe producători la repetarea testelor realizate de laboratoarele care îndeplinesc condițiile indicate la articolul 8 alineatul (2) sau la plata testelor repetate sau suplimentare, cu condiția ca testul inițial să dovedească conformitatea detergenților sau a agenților tensioactivi, utilizați drept componente ale detergenților, cu prezentul regulament.

(2) În cazul în care există temerea că un test realizat conform metodelor specificate în anexele II, III, IV sau VIII a dat rezultate pozitive false, autoritățile competente ale statului membru informează Comisia cu privire la aceasta și Comisia verifică, în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2), rezultatele respective și ia măsurile necesare.

*Articolul 11***Etichetarea****▼M2**

(1) Alineatele (2)-(6) nu aduc atingere dispozițiilor privind clasificarea, etichetarea și ambalarea substanțelor și a amestecurilor din Regulamentul (CE) nr. 1272/2008.

**▼B**

(2) Informațiile prezentate în continuare trebuie să apară cu caractere lizibile, vizibile și indelebile pe ambalajul în care se introduce detergenul pentru comercializare către consumator:

- (a) denumirea și denumirea comercială a produsului;
- (b) numele sau denumirea comercială ori marca de comerț și adresa completă și numărul de telefon al părții responsabile cu introducerea produsului pe piață;
- (c) adresa, adresa de e-mail, în cazul în care există, precum și numărul de telefon de la care se poate obține fișa tehnică menționată la articolul 9 alineatul (3).

Aceleași informații trebuie să apară pe toate documentele care însoțesc detergenții transportați în vrac.

(3) Ambalajul detergenților trebuie să indice conținutul, conform specificațiilor prevăzute la anexa VII A. Acesta trebuie să indice, de asemenea, instrucțiuni de utilizare și măsuri de precauție speciale, după caz.

**▼M5**

(4) În plus, pe ambalajul detergenților de rufe destinați consumatorilor și al detergenților pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor se trec informațiile prevăzute în anexa VII secțiunea B.

**▼B**

(5) În cazul în care un stat membru are o cerință internă de etichetare în limba sau limbile naționale, producătorul și distribuitorul respectă cerința respectivă pentru informațiile specificate la alineatele (3) și (4).

(6) Alineatele (1)-(5) nu aduc atingere normelor interne existente, conform cărora reprezentările grafice ale fructelor care pot să inducă în eroare utilizatorul cu privire la utilizarea produselor lichide nu trebuie să figureze pe ambalajele în care se introduc detergenții pentru a fi comercializați consumatorului.

▼ **M3***Articolul 12***Procedura comitetului**

- (1) Comisia este asistată de un comitet.
- (2) Atunci când se face trimitere la prezentul alineat, se aplică articolele 5 și 7 din Decizia 1999/468/CE, având în vedere dispozițiile articolului 8 din respectiva decizie.

Termenul prevăzut la articolul 5 alineatul (6) din Decizia 1999/468/CE se stabilește la trei luni.

▼ **M5***Articolul 13***Adaptarea anexelor**

- (1) Comisia este împuternicită să adopte acte delegate în conformitate cu articolul 13a pentru a introduce modificările necesare adaptării anexelor I-IV, VII și VIII la progresele științifice și tehnice. Comisia utilizează, în măsura în care este posibil, standardele europene.
- (2) Comisia este împuternicită să adopte acte delegate în conformitate cu articolul 13a pentru a introduce modificările necesare adaptării anexelor la prezentul regulament în ceea ce privește detergenții pe bază de solvenți.
- (3) Atunci când Comitetul Științific pentru Siguranța Consumatorului fixează limite de concentrație individuale bazate pe riscurile existente pentru parfumurile alergene, Comisia adoptă acte delegate în conformitate cu articolul 13a pentru a adapta în consecință limita de 0,01 % stabilită în anexa VII secțiunea A.

*Articolul 13a***Exercitarea delegării**

- (1) Competența de a adopta acte delegate este conferită Comisiei în condițiile prevăzute în prezentul articol.
- (2) Competența de a adopta acte delegate menționată la articolul 13 se conferă Comisiei pe o perioadă de cinci ani de la 19 aprilie 2012. Până la 19 iulie 2016, Comisia prezintă un raport privind delegarea de competențe. Delegarea de competențe se prelungește tacit cu perioade de timp identice, cu excepția cazului în care Parlamentul European sau Consiliul se opun prelungirii respective cel târziu cu trei luni înainte de încheierea fiecărei perioade.
- (3) Delegarea de competențe menționată la articolul 13 poate fi revocată oricând de Parlamentul European sau de Consiliu. O decizie de revocare pune capăt delegării de competențe specificată în decizia respectivă. Decizia produce efecte din ziua care urmează datei publicării acesteia în *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene* sau de la o dată ulterioară menționată în decizie. Decizia nu aduce atingere actelor delegate care sunt deja în vigoare.
- (4) De îndată ce adoptă un act delegat, Comisia îl notifică simultan Parlamentului European și Consiliului.

▼ **M5**

(5) Un act delegat adoptat în temeiul articolului 13 intră în vigoare numai în cazul în care nici Parlamentul European și nici Consiliul nu au formulat obiecțiuni în termen de două luni de la notificarea acestuia către Parlamentul European și Consiliu sau în cazul în care, înaintea expirării termenului respectiv, Parlamentul European și Consiliul au informat Comisia că nu vor formula obiecțiuni. Respectivul termen se prelungește cu 2 luni la inițiativa Parlamentului European sau a Consiliului.

*Articolul 14***Clauza de liberă circulație**

(1) Statele membre nu interzic, nu restrâng și nu împiedică punerea la dispoziție pe piață a detergenților și/sau a agenților tensioactivi pentru detergenți care respectă cerințele prezentului regulament din motivele enumerate în prezentul regulament.

(2) Statele membre pot menține sau adopta norme naționale cu privire la restricțiile referitoare la conținutul de fosfați și de alți compuși ai fosforului în detergenții pentru care anexa VIa nu stabilește restricții privind conținutul, atunci când acest lucru se justifică în special din motive precum protecția sănătății publice sau a mediului și când există alternative viabile din punct de vedere tehnic și economic.

(3) Statele membre pot menține normele naționale aflate în vigoare la 19 martie 2012 referitoare la restricțiile privind conținutul de fosfați și de alți compuși ai fosforului în detergenții pentru care restricțiile stabilite în anexa VIa nu au devenit încă aplicabile. Astfel de măsuri naționale existente sunt comunicate Comisiei până la 30 septembrie 2012 și pot rămâne în vigoare până la data la care se aplică restricțiile prevăzute în anexa VIa.

(4) De la 19 martie 2012 până la 31 decembrie 2016, statele membre pot adopta norme naționale care pun în aplicare restricția privind conținutul de fosfați și alți compuși ai fosforului prevăzută la punctul 2 din anexa VIa, atunci când acest lucru se justifică în special din motive precum protecția sănătății publice sau a mediului și când există alternative viabile din punct de vedere tehnic și economic. Statele membre comunică astfel de măsuri Comisiei în conformitate cu Directiva 98/34/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 22 iunie 1998 referitoare la procedura de furnizare de informații în domeniul standardelor, reglementărilor tehnice și al normelor privind serviciile societății informaționale <sup>(1)</sup>.

(5) Comisia pune la dispoziția publicului lista măsurilor naționale menționate la alineatele (3) și (4).

▼ **B***Articolul 15***Clauza de salvagardare**▼ **M5**

(1) În cazul în care un stat membru are motive întemeiate să considere că un anumit detergent, deși respectă cerințele prezentului regulament, constituie un risc pentru siguranța sau sănătatea oamenilor sau a animalelor sau un risc pentru mediu, acesta poate adopta toate

<sup>(1)</sup> JO L 204, 21.7.1998, p. 37.

**▼M5**

măsurile provizorii corespunzătoare, proporționale cu natura riscului, pentru a se asigura că detergentul în cauză nu mai prezintă riscul respectiv sau este retras de pe piață ori este retrimis la producător într-un termen rezonabil sau că disponibilitatea sa este restrânsă în orice alt mod.

Statul membru în cauză informează de îndată celelalte state membre și Comisia cu privire la aceasta și prezintă motivele deciziei sale.

**▼B**

(2) După consultarea statelor membre sau, după caz, a comitetului tehnic sau științific competent al Comisiei, se adoptă o decizie în termen de nouăzeci de zile, conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2).

**▼M5***Articolul 16***Raport**

(1) Până la 31 decembrie 2014, Comisia evaluează prin intermediul unei analize detaliate, ținând seama de informațiile din partea statelor membre cu privire la conținutul de fosfor din detergenții pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor introduși pe piață pe teritoriile lor și luând în considerare toate informațiile științifice existente sau noi pe care le are la dispoziție referitoare la substanțele utilizate în formulele care conțin fosfați și în formulele alternative, dacă restricția prevăzută la punctul 2 din anexa VIa ar trebui modificată. Evaluarea respectivă include o analiză a impactului pe care îl au asupra mediului, a industriei și a consumatorilor detergenții pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor cu valori ale concentrației de fosfor mai mari și mai mici decât valoarea-limită prevăzută în anexa VIa, ținându-se seama de aspecte precum costul, disponibilitatea, puterea de curățare și impactul asupra tratării apei reziduale. Comisia transmite respectiva evaluare amănunțită Parlamentului European și Consiliului.

(2) În plus, în cazul în care Comisia consideră, pe baza analizei detaliate menționate la alineatul (1), că este necesară revizuirea restricției privind fosfații și alți compuși ai fosfatului utilizați în detergenții pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor, aceasta prezintă o propunere legislativă corespunzătoare până la 1 iulie 2015. Orice astfel de propunere trebuie să fie menită să reducă la minimum impactul negativ pe care îl au toți detergenții pentru mașinile automate de spălat vase destinați consumatorilor asupra mediului, ținând seama totodată de toate costurile economice identificate în respectiva analiză detaliată. Cu excepția cazului în care Parlamentul European și Consiliul, pe baza unei astfel de propuneri, adoptă o decizie în sens contrar până la 31 decembrie 2016, valoarea-limită prevăzută la punctul 2 din anexa VIa devine valoarea-limită a conținutului de fosfor din detergenții pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor de la data prevăzută la acel punct.

**▼B***Articolul 17***Legislația ce urmează să fie abrogată**

(1) Următoarele directive se abrogă cu efect de la 8 octombrie 2005.

— Directiva 73/404/CEE;

— Directiva 73/405/CEE;

— Directiva 82/242/CEE;

**▼B**

— Directiva 82/243/CEE și

— Directiva 86/94/CEE.

(2) Recomandarea 89/542/CEE se abrogă cu efect de la 8 octombrie 2005.

(3) Trimiterile la directivele abrogate se interpretează ca trimiteri la prezentul regulament.

(4) La data intrării în vigoare a prezentului regulament, statele membre abrogă actele cu putere de lege și actele administrative adoptate în conformitate cu directivele prevăzute la alineatul (1) sau cu recomandarea menționată la alineatul (2).

**▼M5***Articolul 18***Sanțiuni**

Statele membre stabilesc normele privind sancțiunile aplicabile în cazul încălcării prezentului regulament și iau toate măsurile necesare pentru a asigura punerea în aplicare a acestora. Acestea pot include măsuri care permit autorităților competente din statele membre să împiedice punerea la dispoziție pe piață a detergenților sau a agenților tensioactivi pentru detergenți care nu respectă dispozițiile prezentului regulament. Sancțiunile stabilite trebuie să fie eficiente, proporționale și cu efect de descurajare. Statele membre comunică fără întârziere Comisiei aceste prevederi, precum și orice altă modificare ulterioară care afectează prevederile respective.

Normele respective includ măsuri care permit autorităților competente din statele membre să rețină transporturile de detergenți care nu respectă dispozițiile prezentului regulament.

**▼B***Articolul 19***Intrarea în vigoare**

Prezentul regulament intră în vigoare la 8 octombrie 2005.

Prezentul regulament este obligatoriu în toate elementele sale și se aplică direct în toate statele membre.

*ANEXA I*

**Standarde de acreditare, bună practică de laborator și protecția animalelor referitoare la laboratoarele competente și autorizate să furnizeze serviciul necesar pentru verificarea conformității detergenților cu cerințele prezentului regulament și cu anexele acestuia**

1. *Standardele aplicabile la nivelul laboratoarelor:*

EN ISO/CEI 17025, Cerințele generale referitoare la competența laboratoarelor de testare și etalonare;

Directiva 2004/10/CE;

Directiva 86/609/CEE a Consiliului.

2. *Standarde aplicabile la nivelul organismelor de acreditare și al autorităților care monitorizează buna practică de laborator:*

EN 45003, Sisteme de acreditare a laboratoarelor de etalonare și încercări. Condiții generale pentru funcționare și recunoaștere;

Directiva 2004/9/CE.



## ANEXA II

### METODE DE TESTARE A BIODEGRADABILITĂȚII PRIMARE LA AGENȚII TENSIOACTIVI DIN DETERGENȚI

Biodegradabilitatea primară se măsoară prin determinarea, în lichidele biodegradate, a nivelului rezidual al agenților tensioactivi de bază. Prezenta anexă începe o listă a metodelor de testare comune tuturor claselor de agenți tensioactivi și enumeră ulterior la pozițiile A-D procedurile de testare analitice specifice fiecărei clase de agenți tensioactivi.

Criteriul de reușită a testului de biodegradabilitate primară este un nivel de cel puțin 80 %, măsurat conform metodelor de testare prezentate în continuare.

Metoda de referință pentru testarea în laborator a agenților tensioactivi specificată în prezentul regulament se bazează pe procedura testului de confirmare din metoda OCDE, descrisă în anexa VIII.1. Sunt permise modificări ale procedurii testului de confirmare, cu condiția să respecte EN ISO 11733.

#### Metode de testare

1. Metoda OCDE publicată în raportul tehnic al OCDE din 11 iunie 1976 privind „Modelul propus pentru determinarea biodegradabilității agenților tensioactivi din detergenții sintetici”.
2. Metoda utilizată în Franța, aprobată prin „arrêté du 24 décembre 1987” publicat în Journal officiel de la République française din 30 decembrie 1987, p. 15385 și de standardul NF 73-260 din iunie 1981, publicat de Association française de normalisation (AFNOR).
3. Metoda utilizată în Germania, stabilită prin „Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln” din 30 ianuarie 1977, publicată în Bundesgesetzblatt din 1977, partea I, p. 244, prevăzută de Regulamentul de modificare a Regulamentului din 4 iunie 1986, publicat în Bundesgesetzblatt din 1986, partea I, p. 851.
4. Metoda utilizată în Regatul Unit, denumită „Porous Pot Test” și descrisă în Raportul Tehnic nr. 70 (1978) al Water Research Centre.
5. „Procedura testului de confirmare” din metoda OCDE, descrisă la anexa VIII.1 (inclusiv posibilele modificări ale condițiilor de aplicare, propuse în EN ISO 11733). Aceasta este și metoda de referință care se utilizează pentru soluționarea litigiilor.

#### A. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI ANIONICI

În teste, determinarea agenților tensioactivi anionici se realizează prin analiza cu substanța activă la albastru de metilen (MBAS) conform criteriilor stabilite în anexa VIII.2. Pentru acei agenți tensioactivi anionici care nu reacționează la metoda MBAS menționată anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie, se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

#### B. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI NEIONICI

În teste, determinarea agenților tensioactivi neionici se realizează prin metoda de analiză a substanței active la bismut (BiAS), conform procedurii analitice stabilite la anexa VIII.3.



**▼B**

Pentru acei agenți tensioactivi neionici care nu reacționează la metoda BiAS menționată anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie, se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

**C. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI CATIONICI**

În teste, determinarea agenților tensioactivi cationici se realizează prin metoda de analiză a substanței active la albastru de disulfoniu (DBAS), conform următoarelor proceduri DBAS:

Metoda utilizată în Republica Federală Germania, (1989) DIN 38 409 – Ausgabe: 1989-07.

Pentru acei agenți tensioactivi cationici care nu reacționează la metoda de testare menționată anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie (acest lucru trebuie să fie justificat), se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

**D. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI AMFOTERI**

În teste, determinarea agenților tensioactivi amfoteri se realizează prin analiză conform procedurilor prezentate în continuare:

**1. În cazul în care sunt absenți cei cationici,**

Metoda utilizată în Republica Federală Germania, (1989) DIN 38 409-Teil 20.

**2. Altfel:**

Metoda Orange II (Boiteux, 1984).

Pentru acei agenți tensioactivi amfoteri care nu reacționează la metodele de testare menționate anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie (acest lucru trebuie să fie justificat), se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

▼ **M1***ANEXA III***METODE DE TESTARE A BIODEGRADABILITĂȚII FINALE (MINERALIZĂRII) PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI DIN DETERGENȚI**

A. Metoda de referință pentru testarea în laborator a biodegradabilității finale a agenților tensioactivi expusă în prezentul regulament se bazează pe standardul EN ISO 14593:1999 (încercare cu CO<sub>2</sub> în spațiul superior).

Agenții tensioactivi din detergenți se consideră biodegradabili în cazul în care nivelul biodegradabilității (al mineralizării) măsurat în conformitate cu unul dintre următoarele teste <sup>(1)</sup> este de cel puțin 60 % în decurs de 28 de zile:

1. Standardul EN ISO 14593: 1999 – Calitatea apei – Evaluarea biodegradabilității aerobe finale a compușilor organici în mediu apos – Metoda analizei carbonului anorganic în recipiente închise ermetic (încercare cu CO<sub>2</sub> în spațiul superior). A nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință).
2. Metoda din Directiva 67/548/CEE, anexa V.C.4-C (emitere de dioxid de carbon CO<sub>2</sub> test Sturm modificat): a nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință).
3. Metoda din Directiva 67/548/CEE, anexa V.C.4-E (test în fiolă închisă): a nu se recurge la pregătire în prealabil. Principiul marjei de zece zile nu se aplică (metoda de referință).
4. Metoda din Directiva 67/548/CEE, anexa V.C.4-D (respirometrie manometrică): a nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință).
5. Metoda din Directiva 67/548/CEE, anexa V.C.4-F (MITI: Ministerul Industriei și al Comerțului Internațional, Japonia): a nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință).
6. Standardul ISO 10708:1997 – Calitatea apei – Evaluarea în mediu apos a biodegradabilității aerobe finale a compușilor organici – Determinarea consumului biochimic de oxigen în cadrul unui test în fiolă închisă, în două etape. A nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință).

B. În funcție de caracteristicile fizice ale agentului tensioactiv, se poate folosi una dintre metodele menționate mai jos, în cazul în care este justificată în mod corespunzător <sup>(2)</sup>. Ar trebui remarcat faptul că criteriul de trecere de cel puțin 70 % al metodelor respective trebuie considerat echivalent cu criteriul de trecere de cel puțin 60 % menționat în metodele de la punctul (A). Oportunitatea alegerii metodelor menționate în continuare este decisă pe baza unei confirmări de la caz la caz, în conformitate cu articolul 5 din prezentul regulament.

<sup>(1)</sup> Testele în cauză sunt considerate cele mai adecvate pentru agenții tensioactivi.

<sup>(2)</sup> Metodele DOC ar putea avea rezultate în ceea ce privește eliminarea și nu biodegradarea finală. Metodele respirometriei manometrice, MITI și CBO în două etape nu ar fi adecvate în anumite cazuri deoarece concentrația ridicată a testului inițial poate fi inhibitoare.

**▼ M1**

1. Metoda din Directiva 67/548/CEE, anexa V.C.4-A (dispariția carbonului organic dizolvat DOC): a nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință). Criteriul de trecere pentru biodegradabilitatea măsurată în conformitate cu acest test este de cel puțin 70 % în decurs de 28 de zile.
2. Metoda din Directiva 67/548/CEE, anexa V.C.4-B (test de screening modificat al OECD - dispariția DOC): a nu se recurge la pregătire în prealabil. Nu se aplică principiul marjei de zece zile (metoda de referință). Criteriul de trecere pentru biodegradabilitatea măsurată în conformitate cu acest test este de cel puțin 70 % în decurs de 28 zile.

*NB:* Metodele menționate anterior extrase din Directiva 67/548/CEE a Consiliului se regăsesc, de asemenea, în publicația „Clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase în Uniunea Europeană”, Partea 2: „Metode de testare”. Comisa Europeană 1997, ISBN 92-828-0076-8.



## ANEXA IV

EVALUAREA COMPLEMENTARĂ A RISCURILOR PREZENTATE DE  
AGENȚII TENSIOACTIVI DIN DETERGENȚI

Pentru acei agenți tensioactivi pentru care există o evaluare a riscurilor pentru mediu în contextul Directivei 93/67/CEE sau al Regulamentului (CEE) nr. 793/93 și al Regulamentului (CE) nr. 1488/94, precum și al documentelor de orientare tehnică, evaluarea respectivă a riscului se consideră împreună cu evaluarea complementară a riscului, efectuată în cadrul prezentului regulament.

Evaluarea complementară a riscurilor efectuată în cadrul prezentului regulament, pentru cazul în care este posibilă producerea unor metaboliți recalcitranți, este luată în considerare în contextul evaluărilor realizate pe baza Directivei 93/67/CEE sau al Regulamentului (CEE) nr. 793/93. Evaluarea respectivă trebuie să se realizeze de la caz la caz, în special pe baza rezultatelor testelor menționate de partea 3.

Studiul va avea ca obiect componenta acvatică a mediului. Comitetul menționat la articolul 12 alineatul (2) poate, de la caz la caz, să solicite informații suplimentare referitoare la problemele specifice evaluării riscurilor. Informațiile suplimentare ar putea să includă alte componente ale mediului cum ar fi nămolul de epurare și solul. Se adoptă o procedură în trepte, referitoare la informațiile solicitate pentru documentația tehnică menționată la articolele 5 și 9. Documentația conține cel puțin informațiile descrise la punctele 1, 2 și 3 prezentate în continuare.

Cu toate acestea, pentru scăderea numărului de teste, în special pentru a evita testele inutile pe animale, studiile suplimentare enumerate la punctul 4.2.2 ar trebui să se solicite numai în cazul în care aceste informații sunt necesare și proporționale. În cazul unui litigiu referitor la cantitatea de informații suplimentare necesare, se poate adopta o decizie în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2).

Conform indicațiilor din articolul 3, orientările incluse în prezenta anexă pentru decizia de derogare se pot adapta, după caz, pe baza experienței acumulate.

1. *Identitatea agentului tensioactiv (conform dispozițiilor stabilite în Directiva 67/548/CEE anexa VII.A)*

## 1.1. Denumirea

## 1.1.1. Denumirile din nomenclatura IUPAC

## 1.1.2. Alte denumiri

## 1.1.3. Numărul CAS și denumirea CAS (după caz)

1.1.4. Numerele EINECS <sup>(1)</sup> sau ELINCS <sup>(2)</sup> (după caz)

## 1.2. Formula moleculară și structurală

## 1.3. Compoziția agentului tensioactiv

2. *Informații privind agentul tensioactiv*

## 2.1. Cantitățile de agent tensioactiv utilizate în detergenți

## 2.2. Informațiile privind modalitățile de utilizare oferite la prezentul punct sunt suficiente pentru a permite o estimare aproximativă, dar realistă, a funcției și a expunerii mediului la agentul tensioactiv utilizat în detergenți. Acestea includ următoarele:

— importanța aplicării (valoarea socială);

<sup>(1)</sup> Inventarul european al substanțelor (chimice) existente introduse pe piață.

<sup>(2)</sup> Lista europeană a substanțelor chimice notificate.

**▼B**

- condițiile de utilizare (scenariul degajării);
- volumul utilizat;
- disponibilitatea și potrivirea alternativelor (aspecte de performanță și economice);
- evaluarea informațiilor importante referitoare la mediu.

### 3. *Informații privind potențialii metaboliți recalcitranți*

Se furnizează informații privind toxicitatea lichidelor rezultate din teste. În cazul în care nu există date privind identitatea reziduurilor, se pot solicita informațiile menționate la punctul 4.2.1, în funcție de riscul potențial, importanța și cantitatea agentului tensioactiv utilizat în detergenți. În cazurile de conflict referitoare la aceste informații, se poate adopta o decizie în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2).

### 4. *Studii suplimentare*

#### 4.1. Teste de biodegradabilitate

##### 4.1.1. Inoculator preadaptat

Oricare din testele descrise în anexa III se pot efectua cu un inoculator preadaptat pentru a oferi dovada importanței preadaptării pentru agent tensioactiv.

##### 4.1.2. Testele de biodegradabilitate intrinsecă

Trebuie să conțină cel puțin una din metodele de testare prezentate în continuare:

- metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.12 (testul SCAS modificat);
- metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.9 (Zahn-Wellens).

Un rezultat negativ la testul de biodegradabilitate intrinsecă ar indica o posibilă persistență care, în termeni generali, ar putea să fie considerată ca suficientă pentru a interzice introducerea pe piață a agentului tensioactiv respectiv, cu excepția cazurilor în care criteriile stabilite la articolul 6 indică faptul că refuzarea acordării unei derogări nu se justifică.

##### 4.1.3. Teste de simulare a biodegradabilității nămolurilor activate

Se includ testele prezentate în continuare:

- metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.10 (care include posibilele modificări ale condițiilor de funcționare propuse în EN ISO 11733).

Un rezultat negativ al testului de simulare a biodegradabilității nămolurilor activate ar indica posibilitatea eliberării de metaboliți la tratarea reziduurilor lichide, ceea ce, în termeni generali, s-ar putea considera ca o dovadă a necesității unei evaluări mai complete a riscurilor.

#### 4.2. Controlul toxicității lichidelor rezultate din testele de biodegradare

Se furnizează informații privind toxicitatea lichidelor rezultate din teste, care conțin următoarele:

##### 4.2.1. Datele chimice și fizice, ca:

- identitatea metabolitului (și mijloacele analitice prin care se obține);
- principalele proprietăți fizico-chimice [solubilitatea în apă, coeficientul de partiție octanol:apă (Log Po/w etc.)].

**▼B**

4.2.2. Efectele asupra organismelor. Testele trebuie să se realizeze în conformitate cu principiile bunei practici de laborator.

Pești: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.1.

Daphnia: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.2.

Alge: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.3.

Bacterii: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.11.

4.2.3. Degradarea:

Biotică: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.5.

Abiotică: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.7. Informațiile care urmează să fie furnizate se referă și la potențialul de bioconcentrare a metaboliților, precum și la partiția acestora în faza de sediment.

În plus, în cazul în care anumiți metaboliți sunt suspectați că au o activitate de perturbare a sistemului endocrin, se recomandă să se stabilească dacă aceștia pot să genereze efecte contrare, de îndată ce sunt disponibile protocoalele testelor validate de evaluare a acestor efecte contrare.

*N.B.* Toate testele menționate anterior se pot consulta și în publicația: Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in European Union (Clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase din Uniunea Europeană); partea 2: „Metode de testare”, Comisia Europeană 1997. ISBN 92-828-0076-8.

## ▼ M4

## ANEXA V

**LISTA AGENȚILOR TENSIOACTIVI PENTRU CARE S-A OBȚINUT DEROGARE**

Prin derogare acordată în conformitate cu articolele 4-6 și cu procedura prevăzută la articolul 12 alineatul (2), următorii agenți tensioactivi care au trecut cu succes testele prevăzute în anexa II, dar care nu au trecut testele prevăzute în anexa III, pot fi introduși pe piață și folosiți sub rezerva restricțiilor menționate mai sus.

Denumirea din nomenclatura IUPAC	Număr CE	Număr CAS	Limitări
Alcooli, Guerbet, C16-20, n-butil eter etoxilați (7-8EO)	Niciunul (polimer)	147993-59-7	Poate fi folosit pentru următoarele aplicații industriale până la 27 iunie 2019: <ul style="list-style-type: none"> <li>— spălarea recipientelor de sticlă</li> <li>— curățarea instalațiilor industriale</li> <li>— curățarea metalelor</li> </ul>

„Numărul CE” reprezintă numărul Eines, numărul ELINCS sau numărul NLP și este numărul oficial al substanței în Uniunea Europeană.

„Eines” reprezintă Inventarul european al substanțelor chimice existente introduse pe piață. Acest inventar conține lista definitivă a tuturor substanțelor chimice existente pe piața comunitară la 18 septembrie 1981. Numărul Eines poate fi obținut din Inventarul european al substanțelor chimice existente introduse pe piață <sup>(1)</sup>.

„Eines” reprezintă Lista europeană a substanțelor chimice notificate. Numărul ELINCS poate fi obținut de pe Lista europeană a substanțelor chimice notificate astfel cum a fost modificată <sup>(2)</sup>.

„NLP” înseamnă „nu mai este considerat polimer” (No-Longer Polymer). Termenul „polimer” este definit la articolul 3 alineatul (5) din Regulamentul (CE) nr. 1907/2006 al Parlamentului European și al Consiliului <sup>(3)</sup>. Numărul NLP poate fi obținut de pe Lista „No-Longer Polymers”, astfel cum a fost modificată <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> JO C 146 A, 15.6.1990, p. 1.

<sup>(2)</sup> Oficiul pentru Publicații Oficiale ale Comunităților Europene, 2006, ISSN 1018-5593 EUR 22543 EN.

<sup>(3)</sup> JO L 396, 30.12.2006, p. 1.

<sup>(4)</sup> Oficiul pentru Publicații Oficiale ale Comunităților Europene, 2007, ISSN 1018-5593 EUR 20853 EN/3.

**▼ M4***ANEXA VI***LISTA AGENȚILOR TENSIOACTIVI A CĂROR UTILIZARE ÎN  
DETERGENȚI ESTE INTERZISĂ SAU LIMITATĂ**

Următorii agenți tensioactivi pentru detergenți au fost identificați că nu respectă dispozițiile prezentului regulament:

Denumirea din nomenclatura IUPAC	Număr CE	Număr CAS	Limitări

„Numărul CE” reprezintă numărul EINECS, numărul ELINCS sau numărul NLP și este numărul oficial al substanței în Uniunea Europeană.



▼ **M5***ANEXA VIa***LIMITĂRI ALE CONȚINUTULUI DE FOSFAȚI ȘI DE ALȚI COMPUȘI AI FOSFORULUI**

Detergent	Limitări	Data de la care se aplică limitarea
1. Detergenți de rufe destinați consumatorilor	<p>Nu se introduc pe piață în cazul în care conținutul total de fosfor este mai mare de sau egal cu 0,5 grame din cantitatea recomandată de detergent pentru folosirea în ciclul principal al procesului de spălare pentru o încărcare standard a mașinii de spălat, în sensul definiției din anexa VII secțiunea B pentru apă cu duritate ridicată</p> <p>— pentru țesăturile „cu un grad normal de murdărie”, în cazul detergenților universali;</p> <p>— pentru țesăturile „cu un grad scăzut de murdărie”, în cazul detergenților pentru țesături delicate.</p>	30 iunie 2013
2. Detergenți pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor	Nu se introduc pe piață în cazul în care conținutul total de fosfor este mai mare de sau egal cu 0,3 grame din doza standard în sensul definiției din anexa VII secțiunea B.	1 ianuarie 2017

▼ **M1***ANEXA VII***ETICHETAREA ȘI FIȘA TEHNICĂ PRIVIND ELEMENTELE COMPONENTE****A. Etichetarea conținutului**

Dispozițiile privind etichetarea, menționate în continuare, se aplică ambalării detergenților comercializați publicului larg.

Se utilizează intervalele procentuale de greutate prezentate în continuare:

- sub 5 %;
- cel puțin 5 %, dar sub 15 %;
- cel puțin 15 %, dar sub 30 %;
- cel puțin 30 %,

pentru a indica prezența compușilor enumerați în continuare în cazul în care sunt adăugați în concentrație mai mare de 0,2 % din greutate:

- fosfați;
- fosfonați;
- agenți tensioactivi anionici;
- agenți tensioactivi cationici;
- agenți tensioactivi amfoterici;
- agenți tensioactivi neionici;
- agenți de înălbire pe bază de oxigen;
- agenți de înălbire pe bază de clor;
- EDTA (acid etilendiaminotetraacetic) și sărurile acestuia;
- NTA (acid nitrilotriacetic) și sărurile acestuia;
- fenoli și fenoli halogenați;
- paradiclorbenzen;
- hidrocarburi aromatice;
- hidrocarburi alifatic;
- hidrocarburi halogenate;
- săpun;
- zeoliți;
- policarboxilați.

În cazul în care sunt adăugate, clasele de compuși prevăzute în continuare se menționează indiferent de concentrația lor:

- enzime;
- dezinfectanți;
- înălbitori optici;
- parfumuri.

Agenții de conservare sunt indicați, în cazul în care sunt adăugați, indiferent de concentrație, utilizându-se, în cazul în care este posibil, nomenclatura comună stabilită în conformitate cu articolul 8 din Directiva 76/768/CEE a Consiliului din 27 iulie 1976 privind apropierea legislațiilor statelor membre cu privire la produsele cosmetice <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> JO L 262, 27.9.1976, p. 169. Directivă, astfel cum a fost modificată prin Directiva 2005/80/CE a Comisiei (JO L 303, 22.11.2005, p. 32).

▼ **M1**

În cazul în care sunt adăugate în concentrație mai mare de 0,01 % din greutate, aromele cu posibil efect alergen care figurează pe lista substanțelor din partea I a anexei III la Directiva 76/768/CEE, ca urmare a modificării sale prin Directiva 2003/15/CE a Parlamentului European și a Consiliului <sup>(1)</sup> pentru a include elementele componente de parfumare cu posibil efect alergen din lista întocmită de Comitetul Științific pentru Cosmetice și Produse Nealimentare (SCCNFP) în cadrul avizului său SCCNFP/0017/98, sunt trecute pe etichetă cu denumirea din nomenclatura din directiva în cauză, lucru valabil și pentru oricare alte arome cu posibil efect alergen care vor fi adăugate ulterior în partea I a anexei III la Directiva 76/768/CEE prin adaptarea respectivei anexe la progresul tehnic.

▼ **M5**▼ **M1**

Adresa site-ului Internet de unde se poate obține lista elementelor componente menționată în secțiunea D din anexa VII se indică pe ambalaj.

În cazul detergenților destinați sectorului industrial și instituțional, care nu sunt puși la dispoziția publicului larg, cerințele menționate anterior nu trebuie îndeplinite în cazul în care se oferă informațiile echivalente prin intermediul fișelor tehnice, al fișelor tehnice de securitate sau într-un alt mod similar.

▼ **M5**

#### B. Etichetarea informațiilor privind dozarea

În conformitate cu articolul 11 alineatul (4), pentru ambalajele detergenților care se vând publicului larg se aplică dispozițiile prezentate în continuare, referitoare la etichetare.

##### *Detergenți de rufe destinați consumatorilor*

Ambalajul detergenților care se vând publicului larg, destinați utilizării ca detergenți de rufe, conține următoarele informații:

- cantitățile recomandate și/sau instrucțiunile de dozare exprimate în mililitri sau grame corespunzătoare unei încărcături standard a mașinii de spălat, pentru apă cu duritate scăzută, medie și ridicată, și instrucțiunile pentru unul sau două cicluri de spălare;
- în cazul detergenților universali, numărul de încărcături standard ale mașinii de spălat pentru rufe „cu grad mediu de murdărire” și, în cazul detergenților pentru rufe delicate, numărul de încărcături standard ale mașinii de spălat pentru rufe „cu grad redus de murdărire”, care pot fi spălate cu cantitatea aflată în ambalaj, în condițiile în care se utilizează apă de duritate medie, corespunzătoare unei concentrații de 2,5 milimoli CaCO<sub>3</sub>/l;
- în cazul în care produsul este însoțit de o cupă de dozare, capacitatea acesteia este indicată în mililitri sau grame și se prevăd marcaje pentru a indica dozele de detergent adecvate pentru o încărcătură standard a mașinii de spălat și pentru apă cu duritate scăzută, medie și ridicată.

Încărcăturile standard ale mașinilor de spălat sunt de 4,5 kg de rufe uscate în cazul detergenților universali și 2,5 kg de rufe uscate pentru detergenții destinați rufelor delicate, în conformitate cu definițiile din Decizia 1999/476/CE a Comisiei din 10 iunie 1999 de stabilire a criteriilor ecologice de acordare a etichetei ecologice comunitare pentru detergenții de rufe <sup>(2)</sup>. Un detergent este considerat detergent universal dacă indicațiile producătorului nu promovează în principal utilizări care menajează țesăturile, respectiv spălarea la temperaturi joase, fibre și culori delicate.

<sup>(1)</sup> JO L 66, 11.3.2003, p. 26.

<sup>(2)</sup> JO L 187, 20.7.1999, p. 52. Decizie astfel cum a fost modificată prin Decizia 2011/264/UE (JO L 111, 30.4.2011, p. 34).

**▼ M5***Detergenți pentru mașini automate de spălat vase destinați consumatorilor*

Ambalajul detergenților care se vând publicului larg, destinați utilizării ca detergenți pentru mașini automate de spălat vase, conține următoarele informații:

- dozarea standard, exprimată în grame sau ml sau sub formă de număr de tablete pentru ciclul principal de spălare pentru veselă cu un grad normal de murdărie într-o mașină de spălat pentru 12 seturi încărcată complet, prevăzând, dacă este relevant, diferențele dintre duritate scăzută, medie și ridicată a apei.

**▼ M1****C. Fișa tehnică privind elementele componente**

Dispozițiile menționate în continuare se aplică enumerării elementelor componente din fișa tehnică menționată la articolul 9 alineatul (3).

În fișa tehnică se indică denumirea detergentului și numele producătorului.

Se indică toate elementele componente, în ordinea descrescătoare a concentrației lor, iar lista este defalcată în funcție de următoarele intervale procentuale de greutate:

- cel puțin 10 %;
- cel puțin 1 %, dar sub 10 %;
- cel puțin 0,1 %, dar sub 1 %;
- sub 1 %.

Impuritățile nu sunt considerate elemente componente.

„Element component” înseamnă orice substanță chimică, de origine sintetică sau naturală, inclusă intenționat în compoziția unui detergent. În sensul prezentei anexe, parfumul, uleiul esențial sau agentul colorant sunt considerate a constitui un singur element component, fără să se enumere nici una dintre substanțele conținute de acestea, cu excepția substanțelor alergene din arome care figurează pe lista de substanțe din partea I a anexei III la Directiva 76/768/CEE, în cazul în care concentrația totală a substanțelor alergene din aromele din detergent depășește limita menționată în secțiunea A.

Pentru fiecare element component se indică denumirea chimică comună sau denumirea IUPAC <sup>(1)</sup> și, după caz, denumirea INCI <sup>(2)</sup>, numărul CAS și denumirea din Farmacopeea Europeană.

**D. Publicarea listei elementelor componente**

Producătorii publică pe un site Internet fișa tehnică privind elementele componente menționată anterior, cu următoare excepții:

- informațiile privind intervalele procentuale de greutate nu sunt obligatorii;
- numerele CAS nu sunt obligatorii;
- se indică denumirile elementelor componente care se regăsesc în nomenclatura INCI sau, în cazul în care nu apar în nomenclatura în cauză, se indică denumirea din Farmacopeea Europeană. În cazul în care nu este disponibilă nici una dintre denumirile menționate anterior, se folosește denumirea chimică comună sau denumirea IUPAC. Pentru parfumuri se utilizează cuvântul „parfum”, iar pentru agenții coloranți cuvântul „colorant”. Parfumul, uleiul esențial sau agentul colorant sunt considerate a constitui un singur element component, fără să se enumere nici una dintre substanțele conținute de acestea, cu excepția substanțelor cu posibil efect alergen din arome care figurează pe lista de substanțe din partea I a anexei III la Directiva 76/768/CEE, în cazul în care concentrația totală a substanțelor cu posibil efect alergen din aromele din detergent depășește limita menționată în secțiunea A.

<sup>(1)</sup> Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată.

<sup>(2)</sup> Nomenclatura internațională a elementelor componente ale produselor cosmetice.

**▼ M1**

Accesul la site-ul Internet nu este restricționat sau condiționat, iar conținutul site-ului Internet este actualizat în permanență. Site-ul Internet include un link către pagina Pharmacos a Comisiei sau către un oricare alt site Internet corespunzător care oferă un tabel de corespondență între denumirea INCI, denumirea din Farmacopeea Europeană și numerele CAS.

Obligația respectivă nu se aplică detergenților industriali sau instituționali sau agenților tensioactivi pentru detergenți industriali sau instituționali, pentru care este disponibilă o fișă tehnică sau o fișă tehnică de securitate.



## ANEXA VIII

## METODE DE TESTARE ȘI METODE ANALITICE

La procedurile pentru controlul detergenților de pe piață, realizat de statele membre, se aplică următoarele metode de testare și analitice:

## 1. Metoda de referință (testul de confirmare)

## 1.1. Definiția

Prezenta metodă descrie un model de laborator de instalație nămol activat + decantor secundar care este proiectată pentru simularea tratamentului apelor uzate urbane. Condițiile descrise sunt cele din directivele care au precedat prezentul regulament. La această metodă se pot aplica condițiile de funcționare moderne îmbunătățite, în conformitate cu EN ISO 11733.

## 1.2. Instalația necesară pentru măsurători

Metoda de măsurare utilizează o mică instalație cu nămol activat prezentată în figura 1 și mai detaliat în figura 2. Instalația constă dintr-un vas A pentru stocarea apei uzate sintetice, o pompă dozatoare B, un vas de aerare C, un decantor D, o pompă cu aer comprimat E pentru recircularea nămolului activat și un vas F pentru colectarea apei uzate tratate.

Vasele A și F trebuie să fie din sticlă sau un material plastic potrivit și să aibă o capacitate de cel puțin douăzeci și patru de litri. Pompa B trebuie să asigure o alimentare constantă a vasului de aerare cu apă uzată; în condiții normale, vasul de aerare conține trei litri de amestec lichid. Un cub sinterizat de aerare G este suspendat în vasul C la vârful conului. Cantitatea de aer suflat prin aerator se controlează cu ajutorul unui debitmetru H.

## 1.3. Apa uzată sintetică

Pentru test se utilizează o apă uzată sintetică. În fiecare litru de apă curentă se dizolvă următoarele:

- 160 mg peptonă;
- 110 mg extract de carne;
- 30 mg uree,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ;
- 7 mg clorură de sodiu,  $\text{NaCl}$ ;
- 4 mg clorură de calciu,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2 mg sulfat de magneziu,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 28 mg fosfat acid de potasiu,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$
- și  $10 \pm 1$  mg agent tensioactiv.

Apa uzată sintetică se prepară proaspăt în fiecare zi.

## 1.4. Pregătirea probelor

Agenții tensioactivi care nu fac parte dintr-un preparat se analizează ca atare. Pentru prepararea apei uzate sintetice (1.3) trebuie să se determine conținutul de substanță activă din probele de agent tensioactiv.

## 1.5. Funcționarea instalației

Inițial, se umple vasul de aerare C și decantorul D cu apă uzată sintetică. Vasul D ar trebui să se fixeze la o înălțime, astfel încât vasul de aerare C să conțină un volum de trei litri. Inocularea se realizează prin introducerea a 3 ml de apă uzată secundară de bună calitate, proaspăt colectată de la o instalație de tratare a apelor uzate, predominant

## ▼B

domestice. Apa uzată trebuie să se păstreze în condiții aerobe în intervalul de timp dintre prelevarea probelor și utilizare. Apoi, se pun în funcțiune aeratorul G, pompa cu aer comprimat E și cea dozatoare B. Apa uzată sintetică trebuie să treacă prin vasul de aerare C cu un debit de un litru pe oră; în acest fel se obține un timp mediu de reținere de trei ore.

Debitul de aer ar trebui reglat astfel încât conținutul vasului C să fie menținut constant în suspensie și conținutul de oxigen dizolvat să fie de cel puțin 2 mg/l. Trebuie prevenită spumarea prin mijloace adecvate. Nu este permisă utilizarea agenților antispumanti care inhibă nămolul activat sau conțin agenți tensioactivi. Pompa cu aer comprimat E trebuie să fie reglată astfel încât să asigure recircularea continuă și regulată a nămolului activat din decantor în vasul de aerare C. Nămolul care se acumulează în jurul vârfului vasului de aerare C, la baza decantorului D sau în circuitul circulației se readuce în circulație cel puțin o dată pe zi prin periere sau prin orice alte mijloace corespunzătoare. În cazul în care nămolul nu reușește să sedimenteze, capacitatea de sedimentare a acestuia poate să fie crescută prin adăugarea unor porțiuni de 2 ml de soluție 5 % de clorură ferică, care se repetă, dacă este necesar.

Apa uzată din decantorul D se acumulează în vasul F timp de douăzeci și patru de ore, după care se ia o probă după o ușoară amestecare. Apoi vasul F trebuie curățat cu grijă.

#### 1.6. *Controlul instalației pentru măsurători*

Conținutul de agent tensioactiv (mg/l) din apa uzată sintetică se determină chiar înaintea utilizării.

Conținutul de agent tensioactiv (mg/l) din apa uzată colectată în douăzeci și patru de ore în vasul F ar trebui să se determine analitic prin aceeași metodă, imediat după colectare: în caz contrar, probele trebuie să fie conservate, de preferință prin congelare. Concentrațiile trebuie să se determine cu o precizie de 0,1 mg/l agent tensioactiv.

Pentru a verifica eficiența funcționării, cel puțin de două ori pe săptămână, se măsoară consumul chimic de oxigen (COD) sau carbonul organic dizolvat (DOC) în apa uzată filtrată pe fibre de sticlă, acumulată în vasul F și în apa uzată sintetică filtrată din vasul A.

Atunci când se obține o degradare zilnică a agentului tensioactiv prea uniformă, respectiv la sfârșitul perioadei inițiale prezentate în figura 3, se impune stabilizarea diminuării COD și DOC.

Conținutul de substanță uscată din nămolul activat conținut în vasul de aerare se ar trebui să se determine de două ori pe săptămână, în g/l. În cazul în care este mai mare de 2,5 g/l, excesul de nămol activat se descarcă.

Testul de degradare se realizează la temperatura camerei; aceasta ar trebui să fie menținută constantă între limitele 19-24 °C.

#### 1.7. *Calcularea biodegradabilității*

Degradarea, în procente, a agentului tensioactiv trebuie să se calculeze în fiecare zi pe baza conținutului de agent tensioactiv în mg/l din apa uzată sintetică și din apa uzată corespunzătoare acumulată în vasul F.

Valorile astfel obținute pentru degradabilitate ar trebui să se prezinte grafic ca în figura 3.

**▼B**

Degradabilitatea agentului tensioactiv ar trebui să se calculeze ca media aritmetică a valorilor obținute în douăzeci și una de zile următoare perioadei de inițiere și aclimatizare, în care degradarea a fost uniformă și instalația a funcționat fără probleme. În orice caz, perioada inițială nu ar trebui să fie mai mare de șase săptămâni.

Valorile degradării zilnice se calculează cu o precizie de 0,1 %, iar rezultatul final este apropiat de un număr întreg.

În anumite cazuri, se admite reducerea frecvenței de prelevare a probelor, dar pentru calcularea mediei este necesar să se utilizeze cel puțin paisprezece rezultate de la probe colectate în douăzeci și una de zile după perioada de inițiere.

## 2. **Determinarea agenților tensioactivi anionici în testele de biodegradabilitate**

### 2.1. *Principiu*

Metoda se bazează pe principiul formării unor săruri de culoare albastră de către colorantul cationic albastru de metilen cu agenții tensioactivi anionici (MBAS), care se pot supune extracției cu cloroform. Pentru a evita interferența, extracția se efectuează mai întâi din soluție alcalină și extractul este apoi agitat cu soluție acidă de albastru de metilen. Gradul de absorbție a fazei organice separate se măsoară fotometric la lungimea de undă a absorbției maxime de 650 nm.

### 2.2. *Reactivi și echipament*

#### 2.2.1. Soluție tampon cu pH 10

Se dizolvă 24 g bicarbonat de sodiu,  $\text{NaHCO}_3$  (p.a.) și 27 g carbonat de sodiu anhidru ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) p.a. în apă deionizată și se completează până la 1 000 ml.

#### 2.2.2. Soluție neutră de albastru de metilen

Se dizolvă 0,35 g albastru de metilen p.a. în apă deionizată și se completează până la 1 000 ml. Soluția se prepară cu cel puțin douăzeci și patru de ore înainte de utilizare. Gradul de absorbție al fazei de cloroform din proba martor, măsurat comparativ cu cloroformul pur, nu trebuie să depășească 0,015 pentru un strat cu grosimea de 1 cm la 650 nm.

#### 2.2.3. Soluție acidă de albastru de metilen

Se dizolvă 0,35 g albastru de metilen p.a. în 500 ml apă deionizată și se amestecă cu 6,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84 \text{ g/ml}$ ). Se completează până la 1 000 ml cu apă deionizată. Soluția se prepară cu cel puțin douăzeci și patru de ore înainte de utilizare. Gradul de absorbție a fazei de cloroform din proba martor, măsurat comparativ cu cloroformul pur, nu trebuie să depășească 0,015 pentru un strat cu grosimea de 1 cm la 650 nm.

#### 2.2.4. Cloroform (triclorometan) p.a., proaspăt distilat

#### 2.2.5. Esterul metilic al acidului dodecil benzen sulfonic

#### 2.2.6. Soluție de hidroxid de potasiu în etanol, KOH 0,1 M

#### 2.2.7. Etanol pur, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

#### 2.2.8. Acid sulfuric, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M

#### 2.2.9. Soluție de fenolftaleină

Se dizolvă 1 g de fenolftaleină în 50 ml etanol și se adaugă 50 ml apă deionizată sub agitare continuă. Se filtrează pentru îndepărtarea precipitatului.

#### 2.2.10. Acid clorhidric în metanol: 250 ml acid clorhidric p.a. și 750 ml metanol

#### 2.2.11. Pâlnie de separare, 250 ml



**▼B**

- 2.2.12. Flacon gradat, 50 ml
- 2.2.13. Flacon gradat, 500 ml
- 2.2.14. Flacon gradat, 1 000 ml
- 2.2.15. Balon cu fundul rotund cu dop rotat, 250 ml, prevăzut cu condensator cu reflux; granule de fierbere
- 2.2.16. pH metru
- 2.2.17. Fotometru pentru măsurători la 650 nm, cu celule de 1-5 cm
- 2.2.18. Hârtie de filtru de grad calitativ

2.3. *Procedură*

Probele de analizat nu trebuie să se preleveze printr-un strat de spumă.

După o spălare atentă cu apă, aparatura utilizată pentru analiză se clătește cu grijă cu acid clorhidric în metanol (2.2.10) și apoi cu apă deionizată înainte de utilizare.

Se filtrează apa uzată care intră și cea care iese din instalația cu nămol activat pentru examinare imediată în momentul prelevării probelor. A se elimina primii 100 ml din filtrate.

Se introduce volumul măsurat de probă, neutralizat, dacă este necesar, într-o pâlnie de separare de 250 ml (2.2.11). Volumul de probă ar trebui să conțină 20-150 g MBAS. La un conținut mai mic de MBAS, se pot utiliza până la 100 ml de probă. În cazul în care se utilizează mai puțin de 100 ml, se completează până la 100 ml cu apă deionizată. Se adaugă la probă 10 ml soluție tampon (2.2.1), 5 ml soluție neutră de albastru de metilen (2.2.2) și 15 ml de cloroform (2.2.4). Se agită amestecul, nu prea tare, pentru uniformizare timp de un minut. După separarea fazelor, se trece stratul de cloroform într-o a doua pâlnie de separare, care conține 110 ml apă deionizată și 5 ml soluție acidă de albastru de metilen (2.2.3). Se agită amestecul timp de un minut. Se trece stratul de cloroform printr-un filtru de vată spălat în prealabil și umectat cu cloroform într-un flacon gradat (2.2.12).

Soluția alcalină și cea acidă se supun extracției de trei ori, utilizând 10 ml de cloroform pentru a doua și a treia extracție. Se filtrează amestecul de extracte cu cloroform prin același filtru de vată și se completează până la semn în flaconul de 50 ml (2.2.12) cu cloroformul utilizat la spălarea repetată a filtrului de vată. Se măsoară gradul de absorbție a soluției de cloroform cu un fotometru la 650 nm în celule de 1-5 cm comparativ cu cloroformul pur. Se efectuează o determinare martor pentru toată procedura.

2.4. *Curba de etalonare*

Se prepară o soluție de etalonare din substanța etalon – esterul metilic al acidului dodecilbenzen sulfonic (tip tetrapropilenă, greutatea moleculară 340) – după saponificare în sare de potasiu. Se calculează MBAS sub formă de dodecilbenzen sulfonat de sodiu (greutatea moleculară 348).

Se dozează cu o pipetă 400-450 mg de ester metilic al acidului dodecilbenzen sulfonic (2.2.5) cu o precizie de 0,1 mg într-un balon cu fundul rotund și se adaugă 50 ml soluție de hidroxid de potasiu în etanol (2.2.6) și câteva granule de fierbere. După montarea condensatorului cu reflux, se fierbe timp de o oră. După răcire, se spală condensatorul și cuplajul din sticlă rodată cu aproximativ 30 ml etanol și se adaugă spălările la conținutul flaconului. Se titrează soluția cu acid sulfuric comparativ cu fenolftaleina până devine incoloră. Se transferă această soluție într-un flacon gradat de 1 000 ml (2.2.14), se completează până la semn cu apă deionizată și se amestecă.

**▼B**

O parte din această soluție-mamă de agent tensioactiv se diluează în continuare. Se extrag 25 ml, care se transferă într-un flacon gradat de 500 ml (2.2.13), se completează până la semn cu apă deionizată și se amestecă.

Această soluție etalon conține:

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

unde E este greutatea probei în mg.

Pentru trasarea curbei de calibrare, se extrag porțiuni de 1, 2, 4, 6, 8 ml din soluția etalon și se diluează fiecare până la 100 ml cu apă deionizată. Apoi se procedează ca la punctul 2.3, inclusiv o determinare martor.

#### 2.5. *Calcularea rezultatelor*

Cantitatea de agent tensioactiv anionic (MBAS) din probă se citește din curba de etalonare (2.4). Conținutul de MBAS din probă este dat de relația:

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

unde: V = volumul probei analizate, ml.

Rezultatele se exprimă în dodecilbenzen sulfonat de sodiu (greutatea moleculară 348).

#### 2.6. *Exprimarea rezultatelor*

Rezultatele se exprimă în MBAS, mg/l, cu o precizie de 0,1.

### 3. **Determinarea agenților tensioactivi neionici în teste de biodegradare a lichidelor**

#### 3.1. *Principiu*

Agenții tensioactivi se concentrează și se izolează prin antrenare cu gaze. În proba analizată, cantitatea de agent tensioactiv neionic ar trebui să fie între limitele 250-800 g.

Agentul tensioactiv antrenat se dizolvă în acetat de etil.

După separarea fazelor și evaporarea solventului, agentul tensioactiv anionic se precipită în soluție apoasă cu reactiv Dragendorff modificat ( $\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{acid acetic glacial}$ ).

Precipitatul se filtrează, se spală cu acid acetic glacial și se dizolvă în soluție de tartrat de amoniu. Bismutul din soluție se titrează potențimetric cu soluție de pirolidinditiocarbamat la pH 4-5, utilizând un electrod indicator din platină șlefuită și un electrod de referință din calomel sau argint/clorură de argint. Metoda se poate aplica la agenții tensioactivi neionici care conțin 6-30 grupe de alchilenoxid.

Rezultatul titrării se înmulțește cu factorul empiric 54 pentru exprimarea rezultatelor în nonilfenol condensat cu 10 moli de etilenoxid (NP 10).

#### 3.2. *Reactivi și echipament*

Reactivii se prepară în apă deionizată.

##### 3.2.1. Acetat de etil pur, proaspăt distilat.

##### 3.2.2. Bicarbonat de sodiu, $\text{NaHCO}_3$ , p.a.

##### 3.2.3. Acid clorhidric diluat [20 ml acid clorhidric concentrat (HCl) diluat până la 1 000 ml cu apă].

##### 3.2.4. Metanol p.a., proaspăt distilat, păstrat în sticlă.

##### 3.2.5. Purpură de bromocresol, 0,1 g în 100 ml metanol.

**▼B**

3.2.6. Agent de precipitare: agentul de precipitare este un amestec din două volume de soluție A și un volum de soluție B. Amestecul se păstrează în sticlă brună și se poate utiliza timp de până la o săptămână de la preparare.

## 3.2.6.1. Soluția A

Se dizolvă 1,7 g nitrat de bismut,  $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a., în 20 ml acid acetic glacial și se completează până la 100 ml cu apă. Apoi, se dizolvă 65 g iodură de potasiu p.a. în 200 ml apă. Se amestecă cele două soluții rezultate într-un flacon gradat de 1 000 ml, se adaugă 200 ml acid acetic glacial (3.2.7) și se completează până la 1 000 ml cu apă.

## 3.2.6.2. Soluția B

Se dizolvă 290 g clorură de bariu,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p. a., în 1 000 ml de apă.

3.2.7. Acid acetic glacial 99-100 % (concentrațiile mai mici nu sunt potrivite).

3.2.8. Soluție de tartrat de amoniu: amestec de 12,4 g acid tartric p.a. și 12,4 ml soluție de amoniac p.a. ( $d = 0,910 \text{ g/ml}$ ) și se completează până la 1 000 ml cu apă (sau se utilizează cantitatea echivalentă de tartrat de amoniu p.a.).

3.2.9. Soluție diluată de amoniac: se diluează 40 ml soluție de amoniac p.a. ( $d = 0,910 \text{ g/ml}$ ) până la 1 000 ml cu apă.

3.2.10. Tampon acetat etalon: se dizolvă 40 g hidroxid de sodiu solid p.a. în 500 ml apă într-un pahar și se lasă să se răcească. Se adaugă 120 ml acid acetic glacial (3.2.7). Se amestecă cu grijă, se răcește și se transferă într-un flacon volumetric de 1 000 ml. Se completează până la semn cu apă.

3.2.11. Soluție de pirolidinditiocarbamat (cunoscută sub denumirea de „soluție carbat”): se dizolvă 103 mg pirolidinditiocarbamat de sodiu,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , în aproximativ 500 ml apă, se adaugă 10 ml alcool n-amilic p.a. și 0,5 g  $\text{NaHCO}_3$  p.a. și se completează până la 1 000 ml cu apă.

3.2.12. Soluție de sulfat de cupru (pentru etalonarea de la 3.2.11).

## SOLUȚIA-MAMĂ

Se amestecă 1,249 g sulfat de cupru,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a., cu 50 ml acid sulfuric 0,5 M și se completează până la 1 000 ml cu apă.

## SOLUȚIA ETALON

Se amestecă 50 ml sol soluție-mamă cu 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M și se completează până la 1 000 ml cu apă.

3.2.13. Clorură de sodiu p.a.

3.2.14. Aparat de separare prin antrenare cu gaze (a se vedea figura 5).

Diametrul discului sinterizat trebuie să fie egal cu diametrul interior al cilindrului.

3.2.15. Pâlnie de separare, 250 ml.

3.2.16. Agitator magnetic cu magnet de 25-30 mm.

3.2.17. Creuzet Gooch, cu diametrul bazei perforate = 25 mm, tip G4.

3.2.18. Filtru circular din fibre de sticlă, cu diametrul de 27 mm și diametrul fibrelor de sticlă de 0,3-1,5  $\mu\text{m}$ .

3.2.19. Două flacoane de filtrare cu alonje și manșoane din cauciuc, de 500 și, respectiv, 250 ml.

3.2.20. Potențiomtru cu înregistrare dotat cu un electrod indicator din platină șlefuită și un electrod de referință din calomel sau argint/clorură de argint cu o gamă de măsurare de 250 mV, cu biuretă automată cu o capacitate de 20-25 ml sau un echipament manual alternativ.

**▼B**3.3. *Metoda*

## 3.3.1. Concentrarea și separarea agenților tensioactivi

Proba apoasă se filtrează prin hârtie de filtru calitativă. Primii 100 ml de filtrat se elimină.

În aparatul de separare, spălat în prealabil cu acetat de etil, se introduce o cantitate măsurată de probă, astfel încât să conțină 250-800 g agent tensioactiv neionic.

Pentru a îmbunătăți separarea, se adaugă 100 g clorură de sodiu și 5 g bicarbonat de sodiu.

În cazul în care volumul probei este mai mare de 500 ml, se adaugă sărurile menționate, în formă solidă, în aparatul de separare și se dizolvă prin trecerea de azot sau aer prin aparat.

În cazul în care se utilizează o probă de dimensiuni mai mici, se dizolvă sărurile în 400 ml apă și apoi se adaugă în aparatul de separare.

Se adaugă apă pentru a aduce la nivelul robinetului superior.

Se adaugă cu grijă 100 ml acetat de etil deasupra apei.

Se umple sticla de spălare de pe conducta de gaz (azot sau aer) până la două treimi cu acetat de etil.

Se trece prin aparat un debit de gaz de 30-60 l/h; se recomandă utilizarea unui debitmetru. Viteza de aerare se crește treptat la început. Debitul gazului se reglează, astfel încât fazele să rămână în principal separate pentru a minimiza amestecarea fazelor cu soluția de acetat de etil în apă. Debitul de gaz se oprește după cinci minute.

În cazul în care volumul fazei organice se reduce cu mai mult de 20 % prin dizolvare în apă, operația se repetă, acordând o atenție deosebită debitului de gaz.

Se transferă faza organică într-o pâlnie de separare. Se returnează apa provenită din faza apoasă din pâlnia de separare – ar trebui să fie numai câțiva ml – în aparatul de separare. Se filtrează faza de acetat de etil printr-o hârtie de filtru calitativă uscată într-un pahar de 250 ml.

Se toarnă alți 100 ml de acetat de etil în aparatul de separare și se trece din nou azot sau aer prin aparat timp de cinci minute. Se scurge faza organică în pâlnia de separare utilizată la prima separare, se elimină faza apoasă și se trece faza organică prin același filtru ca prima porțiune de acetat de etil. Se spală atât pâlnia de separare, cât și filtrul cu aproximativ 20 ml acetat de etil.

Se evaporă extractul de acetat de etil la sec folosind baie de apă (hotă de tiraj). Pentru accelerarea evaporării, se suflă ușor aer pe suprafața soluției.

## 3.3.2. Precipitarea și filtrarea

Se dizolvă reziduul uscat de la 3.3.1 în 5 ml metanol, se adaugă 40 ml apă și 0,5 ml HCl diluat (3.2.3) și se agită amestecul cu un agitator magnetic.

La această soluție, se adaugă 30 ml agent de precipitare (3.2.6) dintr-un cilindru gradat. Sub agitare continuă, se formează precipitatul. După agitare timp de zece minute, se lasă amestecul liniștit timp de cel puțin cinci minute.

Se filtrează amestecul prin creuzet Gooch, pe fundul căruia se așază hârtie filtru din fibre de sticlă. Se spală mai întâi filtrul sub vid cu aproximativ 2 ml acid acetic glacial. Apoi se spală, cu grijă, paharul, magnetul și creuzetul cu acid acetic glacial, din care sunt necesari aproximativ 40-50 ml. Nu este necesar transferul cantitativ pe filtru al precipitatului ce aderă pe marginea paharului, deoarece soluția precipitatului pentru titrare se întoarce în paharul de precipitare și atunci se dizolvă precipitatul rămas.

**▼B****3.3.3. Dizolvarea precipitatului**

Precipitatul din creuzetul de filtrare se dizolvă prin adăugare de soluție de tartrat de amoniu fierbinte (aproximativ 80 °C) (3.2.8) în trei porțiuni de câte 10 ml. Se lasă fiecare porțiune în creuzet timp de câteva minute înainte de a fi absorbită prin hârtie de filtru în flacon.

Se introduce conținutul flaconului de filtrare în paharul utilizat pentru precipitare. Se spală marginile paharului cu alți 20 ml de soluție de tartrat pentru a dizolva restul precipitatului.

Se spală creuzetul, alonja și flaconul de filtrare cu grijă, cu 150-200 ml apă și se întoarce apa de spălare în paharul utilizat pentru precipitare.

**3.3.4. Titrarea**

Se agită soluția cu un agitator magnetic (3.2.16), se adaugă câteva picături de purpură de bromocresol (3.2.5) și soluție diluată de amoniac (3.2.9) până când culoarea se face violet (soluția este inițial slab acidă de la reziduul de acid acetic utilizat la clătire).

Se adaugă apoi 10 ml tampon acetat etalon (3.2.10), se imersează electrozii în soluție și se titrează potențimetric cu soluție etalon „soluție carbat” (3.2.11), cu vârful biuretei imersat în soluție.

Viteza de titrare nu ar trebui să depășească 2 ml/min.

Punctul final este reprezentat de intersecția tangentelor la două fragmente ale curbei de potențial.

Ocazional, se observă că inflexiunea curbei de potențial se aplatizează; acest lucru se poate elimina prin curățirea cu grijă a electrodului de platină (prin șlefuire cu hârtie abrazivă).

**3.3.5. Determinări martor**

Concomitent, pe toată durata procedurii, se realizează determinări martor cu 5 ml metanol și 40 ml apă, conform instrucțiunilor de la 3.3.2. Titrarea martor ar trebui să fie sub 1 ml, în caz contrar puritatea reactivilor (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10) este suspectă, în special conținutul de metale grele din aceștia și trebuie să fie înlocuiți. Martorul trebuie să se ia în considerare la calcularea rezultatelor.

**3.3.6. Controlul factorului „soluției carbat”**

Factorul pentru soluția carbat se determină în ziua utilizării. Pentru aceasta, se titrează 10 ml soluție de sulfat de cupru (3.2.12) cu „soluției carbat”, după adăugarea a 100 ml apă și 10 ml de tampon acetat etalon (3.2.10). În cazul în care se utilizează o cantitate de a ml, factorul f este:

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

și toate rezultatele titrării se înmulțesc cu acest factor.

**3.4. Calcularea rezultatelor**

Fiecare agent tensioactiv neionic are un factor propriu, în funcție de compoziția sa, în special privind lungimea catenei alchenoxidului. Concentrația agentului tensioactiv neionic se exprimă în raport cu o substanță etalon – nonilfenol cu zece unități de etilenoxid (NP 10) – pentru care factorul de conversie este 0,054.

**▼B**

Prin utilizarea factorului menționat, cantitatea de agent tensioactiv prezent în probă se află exprimată în mg de echivalent NP 10, după cum urmează:

$$(b - c) \times f \times 0,054 = \text{mg agent tensioactiv neionic sub formă de NP 10}$$

unde:

b = volumul „soluției carbat” utilizat de probă (ml),

c = volumul „soluției carbat” utilizat de martor (ml),

f = factorul „soluției carbat”.

### 3.5. *Exprimarea rezultatelor*

Rezultatele se exprimă în mg/l sub formă de echivalent NP 10, cu o precizie de 0,1.

## 4. **Tratamentul preliminar al agenților tensioactivi anionici ce urmează să fie supuși testelor**

### 4.1. *Observații preliminare*

#### 4.1.1. Tratamentul probelor

Tratamentul agenților tensioactivi anionici și al detergenților preparați, înaintea determinării biodegradabilității primare în testul de confirmare este prezentat în tabelul următor:

Produse	Tratament
Agenți tensioactivi anionici	Nici unul
Detergenți preparați	Extracție cu alcool, urmată de separarea agenților tensioactivi anionici cu schimb de ioni

Scopul extracției cu alcool constă în eliminarea componentelor anorganice și insolubile din produsul comercial, care în unele situații ar putea să perturbe testul de biodegradabilitate.

#### 4.1.2. Procedura schimbului de ioni

Izolarea și separarea agenților tensioactivi anionici din săpun, agenți tensioactivi neionici și cationici sunt necesare pentru teste de biodegradabilitate corecte.

Acest lucru se poate realiza printr-un procedeu cu schimb de ioni care utilizează o rășină schimbătoare de anioni macroporoasă și eluenți corespunzători pentru eluție fracționată. Astfel, săpunul și agenții tensioactivi anionici și neionici se pot izola printr-o singură procedură.

#### 4.1.3. Controlul analitic

După omogenizare, concentrația agenților tensioactivi anionici din detergenții sintetici se determină conform metodei analitice MBAS. Conținutul de săpun se determină printr-o metodă analitică corespunzătoare.

Această analiză a produselor este necesară pentru calcularea cantităților necesare pentru prepararea fracțiunilor destinate testului de biodegradabilitate.

Extracția cantitativă nu este necesară; cu toate acestea, este necesară extracția a cel puțin 80 % din agenții tensioactivi anionici. De obicei, se obține 90 % sau mai mult.

**▼B****4.2. Principiu**

Din proba omogenă (pulberi, paste și lichide deshidratate) se obține un extract cu etanol care conține agenți tensioactivi, săpun și alte componente solubile în alcool ale probei de detergent sintetic.

Extractul cu etanol se evaporă la sec, se dizolvă într-un amestec izopropanol/apă și soluția obținută se trece printr-o combinație cu schimb de cationi puternic acidă/schimb de anioni macroporos, încălzită la 50°. Temperatura menționată este necesară pentru a preveni precipitarea eventualilor acizi grași prezenți în mediile acide.

Agenții tensioactivi neionici rămân în apa uzată.

Acizii grași din săpun se separă prin extracție cu etanol ce conține CO<sub>2</sub>. Agenții tensioactivi anionici se obțin apoi, sub formă de săruri de amoniu, prin eluție cu o soluție de bicarbonat de amoniu în amestec apă/izopropanol. Sărurile de amoniu menționate se utilizează în testul de degradare.

Agenții tensioactivi cationici, care ar putea să perturbe testul de biodegradabilitate și procedura analitică, se elimină cu schimbătorul de cationi dispus deasupra schimbătorului de anioni.

**4.3. Produse chimice și echipament****4.3.1. Apă deionizată****4.3.2. Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 95 % (v/v) (denaturant admis: metil etil cetonă sau metanol)****4.3.3. Amestec izopropanol/apă (50/50 v/v):**

— 50 părți în volum izopropanol, CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub> și

— 50 părți în volum apă (4.3.1)

**4.3.4. Soluție de bioxid de carbon în etanol (aproximativ 0,1 % CO<sub>2</sub>); cu ajutorul unui tub de alimentare prevăzut cu un disc sinterizat încorporat, se trece bioxid de carbon, CO<sub>2</sub>, prin etanol (4.3.2) timp de zece minute. Se utilizează numai soluție proaspătă.****4.3.5. Soluție de bicarbonat de amoniu (60/40 v/v); 0,3 moli NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> în 1 000 ml dintr-un amestec izopropanol/apă ce conține 60 părți în volum izopropanol și 40 părți în volum apă (4.3.1)****4.3.6. Schimbător de cationi (KAT); puternic acid, rezistent la alcool (50-100 mesh)****4.3.7. Schimbător de anioni (AAT), macroporos, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) sau unul echivalent****4.3.8. Acid clorhidric, HCl 10 % (gr/gr)****4.3.9. Balon cu fundul rotund, de 2 000 ml, cu dop rodat și cu condensator de reflux****4.3.10. Filtru cu vid cu diametrul de 90 mm (cu posibilitate de încălzire) pentru hârtii de filtru****4.3.11. Flacon de filtrare de 2 000 ml****4.3.12. Coloană de schimb cu manta de încălzire și robinet: diametrul tubului interior de 60 mm și înălțimea de 450 mm (a se vedea figura 4)****4.3.13. Baie de apă****4.3.14. Etuvă de uscare cu vid****4.3.15. Termostat****4.3.16. Evaporator rotativ**

**▼B****4.4. Prepararea extractului și separarea agenților tensioactivi anionici****4.4.1. Prepararea extractului**

Cantitatea de agenți tensioactivi necesară pentru testul de biodegradare este de aproximativ 50 g MBAS.

În mod normal, cantitatea de produs ce urmează să fie extras nu este mai mare de 1 000 g, dar s-ar putea să fie necesar să se extragă cantități suplimentare de probă. Din motive practice, cantitatea de produs utilizată ar trebui, în majoritatea cazurilor, să fie limitată la 5 000 g în prepararea extractelor pentru testul de biodegradare.

Experiența a arătat existența unor avantaje în utilizarea unei serii de extracții limitate față de o singură extracție cu o cantitate mare de produs. Cantitățile specificate pentru schimbători sunt proiectate pentru o capacitate de lucru de 600-700 mmoli de agent tensioactiv și săpun.

**4.4.2. Izolarea componentelor solubile în alcool**

Se adaugă 250 g de detergent sintetic ce urmează să fie analizat la 1 250 ml etanol, se încălzește amestecul până la temperatura de fierbere și se supune la reflux timp de o oră sub agitare. Se trece soluția alcoolică fierbinte printr-un filtru cu vid, cu pori mari, încălzit la 50 °C și se filtrează rapid. Se spală flaconul și filtrul de vid cu aproximativ 200 ml etanol fierbinte. Se colectează filtratul și spălările filtrului într-un flacon de filtrare.

Pentru produsele sub formă de pastă sau lichid ce urmează să fie analizate, asigurați-vă că proba nu conține mai mult de 55 g agenți tensioactivi anionici și 35 g săpun. Proba menționată cântărită se supune evaporării până la sec. Se dizolvă reziduul în 2 000 ml etanol și se procedează ca în cazul anterior. Pentru pulberi cu densitate aparentă mică (< 300 g/l) se recomandă creșterea proporției de etanol până la un raport de 20:1. Se evaporă filtratul etanolic la sec, de preferință cu ajutorul unui evaporator rotativ. În cazul în care este necesară o cantitate mai mare de extract, se repetă operația. Se dizolvă reziduul în 5 000 ml amestec izopropanol/apă.

**4.4.3. Prepararea coloanelor schimbătoare de ioni****COLOANA SCHIMBĂTOARE DE CATIONI**

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de cationi (4.3.6) într-un pahar de 3 000 ml și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml acid clorhidric (4.3.8). Se lasă să stea cel puțin două ore, agitând din când în când.

Se decantează acidul și se transferă rășina în coloană (4.3.12) cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă.

Se spală coloana cu apă deionizată la un debit de 10-30 ml/min până la eliminarea clorurii din eluat.

Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (4.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este pregătită pentru funcționare.

**COLOANA SCHIMBĂTOARE DE ANIONI**

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de anioni (4.3.7) într-un pahar de 3 000 ml și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml de apă deionizată.

Se lasă cel puțin două ore pentru umflarea rășinii.

Se transferă rășina în coloană cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă.



**▼B**

Se spală coloana cu soluție de bicarbonat de amoniu 0,3 M (4.3.5) până la eliminarea clorurii. Pentru aceasta sunt necesari aproximativ 5 000 ml soluție. Se repetă spălarea cu 2 000 ml apă deionizată. Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (4.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este în formă OH și pregătită pentru funcționare.

#### 4.4.4. Procedura cu schimbători de ioni

Se conectează coloanele schimbătoare, astfel încât coloana schimbătoare de cationi să fie plasată deasupra coloanei schimbătoare de anioni.

Se încălzesc coloanele schimbătoare la 50 °C, utilizând un termostat.

Se încălzesc 5 000 ml de soluție obținută conform punctului 4.4.2 la 60 °C și se trece soluția prin combinația de schimbători la un debit de 20 ml/min. Se spală coloanele cu 1 000 ml amestec fierbinte de izopropanol/apă (4.3.3).

Pentru a obține agenți tensioactivi anionici (MBAS), se deconectează coloana KAT. Pentru eliminarea prin eluție a acizilor grași din săpun din coloana KAT, se utilizează 5 000 ml soluție etanol/CO<sub>2</sub> la 50 °C (4.3.4). Se aruncă eluatul.

Apoi se elimină prin eluție MBAS din coloana AAT cu 5 000 ml soluție de bicarbonat de amoniu (4.3.5). Se evaporă eluatul la sec folosind baie de aburi sau un evaporator rotativ.

Reziduul conține MBAS (sub formă de sare de amoniu) și eventuale produse anionice care nu sunt agenți tensioactivi și care nu influențează negativ testul de biodegradare. Se adaugă apă deionizată la reziduu până se obține un volum stabilit și se determină conținutul de MBAS dintr-un alicot. Soluția se utilizează ca soluție etalon de detergenți sintetici anionici în testul de biodegradare. Soluția ar trebui să se păstreze la o temperatură mai mică de 5 °C.

#### 4.4.5. Regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni

Schimbătorul de cationi se aruncă după utilizare.

Pentru regenerarea rășinii schimbătoare de anioni, se trece prin coloană o cantitate suplimentară de soluție bicarbonat de amoniu (4.3.5) la un debit de aproximativ 10 ml/min până la eliminarea agenților tensioactivi anionici din eluat (testul cu albastru de metilen).

Apoi se trec 2 000 ml de amestec izopropanol/apă (4.3.3) prin schimbătorul de anioni pentru spălare. Schimbătorul de anioni este pregătit pentru o nouă operație.

### 5. **Tratamentul preliminar al agenților tensioactivi neionici ce urmează să fie supuși testelor**

#### 5.1. *Note preliminare*

##### 5.1.1. Tratamentul probelor

Tratamentul agenților tensioactivi neionici și al detergenților preparați înaintea determinării biodegradabilității primare în testul de confirmare este prezentat în tabelul următor:

Produse	Tratament
Agenți tensioactivi neionici	Nici unul
Detergenți preparați	Extracție cu alcool, urmată de separarea agenților tensioactivi neionici cu schimbător de ioni

**▼B**

Scopul extracției cu alcool constă în eliminarea componentelor anorganice și insolubile din produsul comercial, care în unele situații ar putea să perturbe testul de biodegradabilitate.

#### 5.1.2. Procedura cu schimbători de ioni

Izolarea și separarea agenților tensioactivi neionici din săpun, agenți tensioactivi anionici și cationici sunt necesare pentru teste de biodegradabilitate corecte.

Acest lucru se realizează printr-un procedeu cu schimbători de ioni care utilizează o rășină schimbătoare de anioni macroporoasă și eluenți corespunzători pentru eluție fracționată. Astfel, săpunul și agenții tensioactivi anionici și neionici se pot izola printr-o singură operație.

#### 5.1.3. Controlul analitic

După omogenizare, concentrația agenților tensioactivi anionici și neionici din detergenți se determină conform metodelor analitice MBAS și BiAS. Conținutul de săpun se determină printr-o metodă analitică corespunzătoare.

Această analiză a produsului este necesară pentru calcularea cantităților necesare pentru prepararea fracțiunilor destinate testului de biodegradabilitate.

Extracția cantitativă nu este necesară; cu toate acestea, este necesară extracția a cel puțin 80 % din agenții tensioactivi neionici. De obicei, se obține 90 % sau mai mult.

#### 5.2. Principiu

*Dintr-o probă omogenă (pulberi, paste și lichide deshidratate) se obține un extract cu etanol care conține agenți tensioactivi, săpun și alte componente solubile în alcool ale probei de detergent.*

Extractul cu etanol se evaporă la sec, se dizolvă într-un amestec izopropanol/apă și soluția obținută se trece printr-o combinație de schimbător de cationi puternic acid/schimbător de anioni macroporos, încălzită la 50°. Temperatura menționată este necesară pentru a preveni precipitarea eventualelor acizilor grași prezenți în mediile acide. Agenții tensioactivi neionici se obțin din apa uzată prin evaporare.

Agenții tensioactivi cationici care ar putea să perturbe testul de degradare și metoda analitică se elimină cu schimbătorul de cationi dispus deasupra schimbătorului de anioni.

#### 5.3. Produse chimice și echipament

##### 5.3.1. Apă deionizată

##### 5.3.2. Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 95 % (v/v) (denaturant admis: metil etil cetonă sau metanol)

##### 5.3.3. Amestec izopropanol/apă (50/50 v/v):

— 50 părți în volum izopropanol, CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub> și

— 50 părți în volum apă (5.3.1)

##### 5.3.4. Soluție de bicarbonat de amoniu (60/40 v/v);

0,3 moli NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> în 1 000 ml dintr-un amestec izopropanol/apă ce conține 60 părți în volum izopropanol și 40 părți în volum apă (5.3.1)

##### 5.3.5. Schimbător de cationi (KAT); puternic acid, rezistent la alcool (50-100 mesh)

##### 5.3.6. Schimbător de anioni (AAT), macroporos, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) sau unul echivalent

##### 5.3.7. Acid clorhidric, HCl 10 % (gr/gr)

**▼B**

- 5.3.8. Balon cu fundul rotund, de 2 000 ml, cu dop rodat și cu condensator de reflux
- 5.3.9. Filtru cu vid cu diametrul de 90 mm (cu posibilitate de încălzire) pentru hârtii de filtru
- 5.3.10. Flacon de filtrare de 2 000 ml
- 5.3.11. Coloană de schimb cu manta de încălzire și robinet: diametrul tubului interior de 60 mm și înălțimea de 450 mm (a se vedea figura 4)
- 5.3.12. Baie de apă
- 5.3.13. Etuvă de uscare cu vid
- 5.3.14. Termostat
- 5.3.15. Evaporator rotativ

#### 5.4. *Prepararea extractului și separarea agenților tensioactivi neionici*

##### 5.4.1. Prepararea extractului

Cantitatea de agent tensioactiv necesară pentru testul de biodegradare este de aproximativ 25 g BiAS.

În prepararea extractelor pentru teste de biodegradare, cantitatea de produs utilizată ar trebui să fie limitată la maxim 2 000 g. Prin urmare, s-ar putea să fie necesar să se repete operația de două sau mai multe ori pentru a obține o cantitate suficientă pentru testele de biodegradare.

Experiența a arătat existența unor avantaje în utilizarea unei serii de extracții limitate față de o singură extracție cu o cantitate mare de produs.

##### 5.4.2. Izolarea componentelor solubile în alcool

Se adaugă 250 g de detergent sintetic ce urmează să fie analizat la 1 250 ml etanol, se încălzește amestecul până la temperatura de fierbere și se supune la reflux timp de o oră cu agitare. Se trece soluția alcoolică fierbinte printr-un filtru cu vid, cu pori mari, încălzit la 50 °C și se filtrează rapid. Se spală flaconul și filtrul de vid cu aproximativ 200 ml etanol fierbinte. Se colectează filtratul și spălările filtrului într-un flacon de filtrare.

Pentru produsele sub formă de pastă sau lichid ce urmează să fie analizate, asigurați-vă că proba nu conține mai mult de 25 g agenți tensioactivi anionici și 35 g săpun. Proba menționată cântărită se supune evaporării până la sec. Se dizolvă reziduul în 500 ml etanol și se procedează ca în cazul anterior.

Pentru pulberi cu densitate aparentă mică (< 300 g/l) se recomandă creșterea proporției de etanol până la un raport de 20:1.

Se evaporă filtratul etanolic la sec, de preferință cu ajutorul unui evaporator rotativ. În cazul în care este necesară o cantitate mai mare de extract, se repetă operația. Se dizolvă reziduul în 5 000 ml amestec izopropanol/apă.

##### 5.4.3. Prepararea coloanelor schimbătoare de ioni

###### COLOANA SCHIMBĂTOARE DE CATIONI

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de cationi (5.3.5) într-un pahar de 3 000 ml și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml acid clorhidric (5.3.7). Se lasă să stea cel puțin două ore, agitând din când în când.

Se decantează acidul și se transferă rășina în coloană (5.3.11) cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă. Se spală coloana cu apă deionizată la un debit de 10-30 ml/min până la eliminarea clorurii din eluat.

**▼B**

Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (5.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este pregătită pentru funcționare.

**COLOANA SCHIMBĂTOARE DE ANIONI**

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de anioni (5.3.6) într-un pahar și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml de apă deionizată. Se lasă cel puțin două ore pentru umflarea rășinii. Se transferă rășina în coloană cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă.

Se spală coloana cu soluție de bicarbonat de amoniu 0,3 M (5.3.4) până la eliminarea clorurii. Pentru aceasta sunt necesari aproximativ 5 000 ml soluție. Se repetă spălarea cu 2 000 ml apă deionizată.

Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (5.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este în formă OH și pregătită pentru funcționare.

**5.4.4. Procedura cu schimbători de ioni**

Se conectează coloanele schimbătoare, astfel încât coloana schimbătoare de cationi să fie plasată deasupra coloanei schimbătoare de anioni. Se încălzesc coloanele schimbătoare la 50 °C, utilizând un termostat. Se încălzesc 5 000 ml de soluție obținută conform punctului (5.4.2) la 60 °C și se trece soluția prin combinația de schimbători la un debit de 20 ml/min. Se spală coloanele cu 1 000 ml amestec fierbinte de izopropanol/apă (5.3.3).

Pentru a obține agenți tensioactivi neionici, se colectează filtratul și spălările filtrului și se evaporă la sec, de preferință cu ajutorul unui evaporator rotativ. Reziduul obținut conține BiAS. Se adaugă apă deionizată la reziduu până se obține un volum stabilit și se determină conținutul de BiAS dintr-un alicot. Soluția se utilizează ca soluție etalon de agenți tensioactivi neionici în testul de biodegradare. Soluția ar trebui să se păstreze la o temperatură mai mică de 5 °C.

**5.4.5. Regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni**

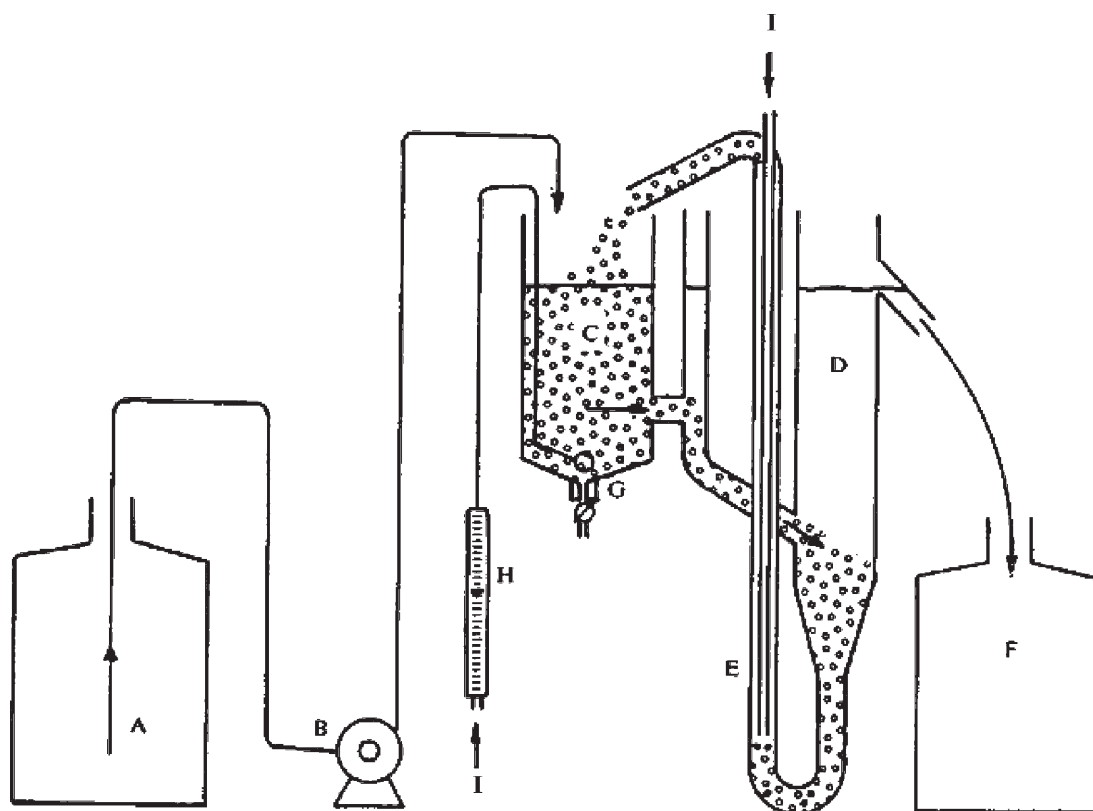
Schimbătorul de cationi se aruncă după utilizare.

Pentru regenerarea rășinii schimbătoare de anioni, se trece prin coloană o cantitate de aproximativ 5 000-6 000 ml de soluție bicarbonat de amoniu (5.3.4) la un debit de aproximativ 10 ml/min până la eliminarea agenților tensioactivi anionici din eluat (testul cu albastru de metilen). Apoi se trec 2 000 ml de amestec izopropanol/apă (5.3.3) prin schimbătorul de anioni pentru spălare. Schimbătorul de anioni este pregătit pentru o nouă operație.

▼ B

Figura 1

Instalație cu nămol activat: reprezentare schematică



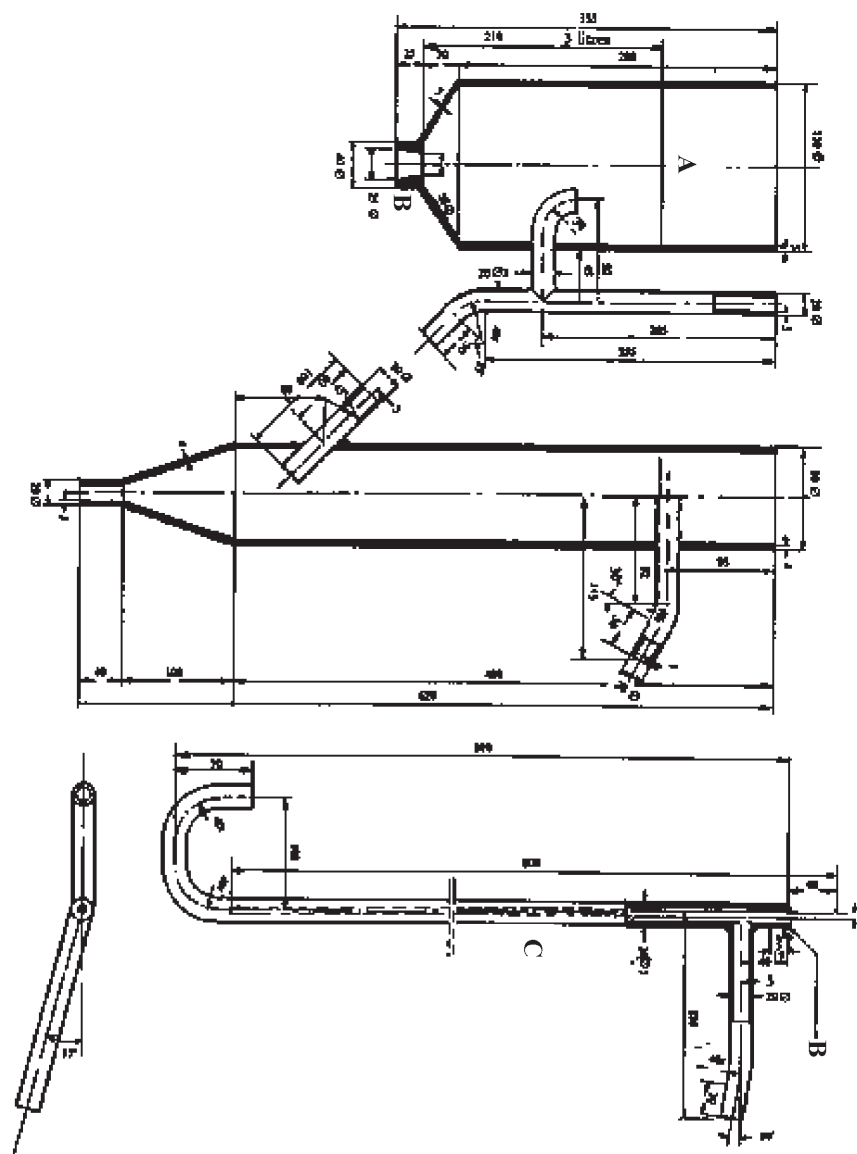
- A Vas de stocare
- B Dozator
- C Vas de aerare (capacitate trei litri)
- D Decantor
- E Pompă cu aer comprimat
- F Colector
- G Aerator sinterizat
- H Debitmetru pentru aer
- I Aer

▼ B

Figura 2

Instalație cu nămol activat: reprezentare detaliată

(dimensiunile în milimetri)

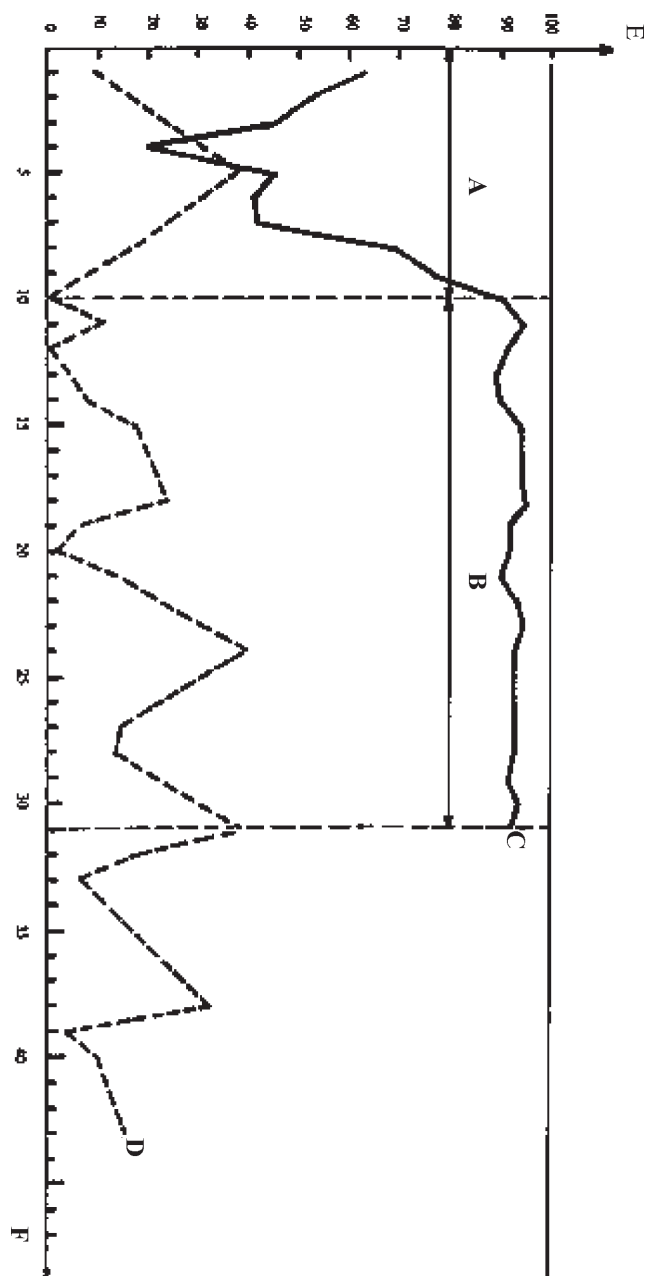


- A Nivelul lichidului
- B PVC rigid
- C Sticlă sau material plastic hidrofob (PVC rigid)

▼ B

Figura 3

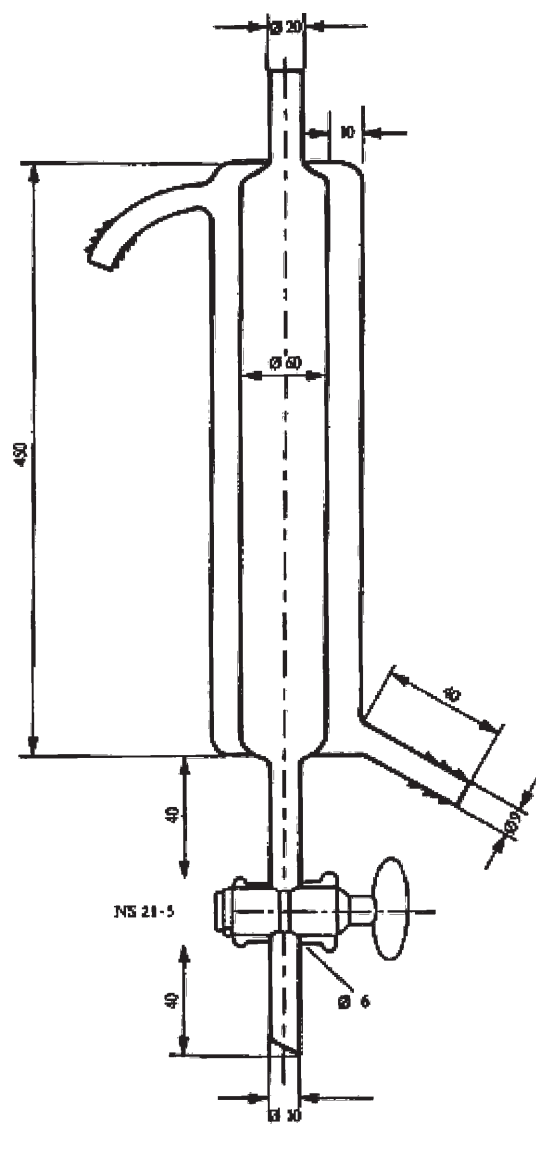
Calcularea biodegradabilității – testul de confirmare



- A Perioada inițială
- B Perioada utilizată în calcul (douăzeci și una de zile)
- C Agent tensioactiv ușor biodegradabil
- D Agent tensioactiv greu biodegradabil
- E Biodegradare (%)
- F Timpul (zile)

▼ B

*Figura 4*  
Coloană de schimb încălzită  
(dimensiunile în milimetri)





▼ B

Figura 5

Aparat de separare cu gaze

(dimensiunile în milimetri)

