Este documento constitui um instrumento de documentação e não vincula as instituições

►B REGULAMENTO (CE) N.º 648/2004 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

de 31 de Março de 2004

relativo aos detergentes

(Texto relevante para efeitos do EEE)

(JO L 104 de 8.4.2004, p. 1)

Alterado por:

		Jornal Oficial		
		n.°	página	data
►M1	Regulamento (CE) n.º 907/2006 da Comissão de 20 de Junho de 2006	L 168	5	21.6.2006
►M2	Regulamento (CE) n.º 1336/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008	L 354	60	31.12.2008
►M3	Regulamento (CE) n.º 219/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 11 de Março de 2009	L 87	109	31.3.2009
►M4	Regulamento (CE) n.º 551/2009 da Comissão de 25 de Junho de 2009	L 164	3	26.6.2009

Rectificado por:

►C1 Rectificação, JO L 253 de 16.9.2006, p. 38 (907/2006)

▼B

REGULAMENTO (CE) N.º 648/2004 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

de 31 de Março de 2004

relativo aos detergentes

(Texto relevante para efeitos do EEE)

O PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Europeia, nomeadamente o artigo 95.º,

Tendo em conta a proposta da Comissão,

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social Europeu ([1]),

Deliberando nos termos do artigo 251.º do Tratado ([2]),

Considerando o seguinte:

(1) As Directivas 73/404/CEE do Conselho, de 22 de Novembro de 1973, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos detergentes ([3]), 73/405/CEE do Conselho, de 22 de Novembro de 1973, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície aniónicos ([4]), 82/242/CEE do Conselho, de 31 de Março de 1982, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície não-iónicos ([5]), 82/243/CEE, de 31 de Março de 1982, que altera a Directiva 73/405/CEE relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície aniónicos ([6]) e 86/94/CEE do Conselho, de 10 de Março de 1986, que estabelece a segunda alteração da Directiva 73/404/CEE relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos detergentes ([7]), foram significativamente alteradas em várias ocasiões, pelo que é conveniente, por motivos de clareza e eficácia, reformular os actos em questão e reuni-los num texto único. As disposições em matéria de rotulagem relativas aos detergentes e produtos de limpeza constantes da Recomendação 89/542/CEE da Comissão também devem ser incluídas no referido texto único ([8]).

(2) Atendendo a que o objectivo do presente regulamento para assegurar o funcionamento do mercado interno dos detergentes não pode ser suficientemente atingidos pelos Estados-Membros, na falta de critérios técnicos comuns na Comunidade e pode, pois, ser melhor alcançado ao nível comunitário, a Comunidade pode adoptar medidas em conformidade com o princípio da subsidiariedade consagrado no artigo 5.º do Tratado. Em conformidade com o princípio da proporcionalidade consagrado no mesmo artigo, o presente regulamento não excede o necessário para atingir aquele objectivo. Um regulamento constitui o instrumento jurí-

([1]) JO C 95 de 23.4.2003, p. 24.
([2]) Parecer do Parlamento Europeu de 10 de Abril de 2003 (ainda não publicado no Jornal Oficial), posição comum do Conselho de 4 de Novembro de 2003 (JO C 305 E de 16.12.2003, p. 11) e Posição do Parlamento Europeu de 14 de Janeiro de 2004 (ainda não publicada no Jornal Oficial). Decisão do Conselho de 11 de Março de 2004.
([3]) JO L 347 de 17.12.1973, p. 51. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pelo Regulamento (CE) n.º 807/2003 (JO L 122 de 16.5.2003, p. 36).
([4]) JO L 347 de 17.12.1973, p. 53. Directiva com a redacção que lhe foi dada pela Directiva 82/243/CEE (JO L 109 de 22.4.1982, p. 18).
([5]) JO L 109 de 22.4.1982, p. 1.
([6]) JO L 109 de 22.4.1982, p. 18.
([7]) JO L 80 de 25.3.1986, p. 51.
([8]) JO L 291 de 10.10.1989, p. 55.

▼B

dico adequado, porque impõe directamente aos fabricantes requisitos concretos que deverão ser aplicados em simultâneo e da mesma forma em toda a Comunidade. No domínio da legislação técnica, é necessária uma aplicação uniforme nos Estados-Membros que apenas um regulamento pode garantir.

(3) É necessária uma nova definição de detergente que abranja as utilizações equivalentes e corresponda à evolução a nível dos Estados-Membros.

(4) É necessário introduzir uma definição de tensoactivo, que não existe na actual legislação.

(5) É importante uma descrição clara e precisa dos tipos de biodegradabilidade aplicáveis.

(6) Devem ser adoptadas medidas relativas aos detergentes para assegurar o funcionamento do mercado interno e evitar limitações à concorrência na Comunidade.

(7) Tal como confirmado no Livro Branco da Comissão — Estratégia para a futura Política dos Químicos, as medidas adequadas relativas aos detergentes devem garantir uma elevada protecção do ambiente, em especial do ambiente aquático.

(8) Os detergentes e os produtos de limpeza já se encontram abrangidos por algumas disposições comunitárias relativas ao seu fabrico, manuseamento correcto, utilização e rotulagem, particularmente no que se refere às Recomendações 89/542/CEE e 98/480/CE da Comissão, de 22 de Julho de 1998, relativa a um código de boa prática ambiental respeitante aos detergentes para a roupa de uso doméstico ([1]); a Directiva 1999/45/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de Maio de 1999, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à classificação, embalagem a rotulagem das preparações perigosas ([2]) é aplicável aos detergentes.

(9) O cloreto de bis (grupos alquilo de sebo hidrogenado) dimetilamónio (DTDMAC) e o nonilfenol (incluindo os derivados etoxilados APE) constituem substâncias prioritárias para as actividades de avaliação de risco à escala comunitária, nos termos do Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, de 23 de Março de 1993 relativo à avaliação e controlo dos riscos ambientais associados às substâncias existentes ([3]), e portanto, se for caso disso, serão recomendadas e aplicadas estratégias adequadas para limitar os riscos de exposição a estas substâncias no quadro de outras disposições comunitárias.

(10) A actual legislação em matéria de biodegradabilidade dos tensioactivos nos detergentes cobre apenas a biodegradabilidade primária ([4]) e aplica-se unicamente aos tensioactivos aniónicos ([5]) e não-iónicos ([6]); por conseguinte, deve ser substituída por nova legislação que coloque a tónica na biodegradabilidade final e responda às grandes preocupações ligadas à potencial toxicidade dos metabolitos persistentes.

(11) Para tal, é necessária a introdução de uma nova série de ensaios baseados em normas ISO e orientações da OCDE que regulamente a autorização directa de colocação de detergentes no mercado.

([1]) JO L 215 de 1.8.1998, p. 73.
([2]) JO L 200 de 30.7.1999, p. 1. Directiva com a redacção que lhe foi dada pela Directiva 2001/60/CE da Comissão (JO L 226 de 22.8.2001, p. 5).
([3]) Directivas 73/404/CEE e 86/94/CEE.
([4]) Directivas 73/405/CEE e 82/243/CEE.
([5]) Directiva 82/242/CEE.
([6]) JO L 184 de 17.07.1999, p. 23 (Rectificação: JO L 269 de 19.10.1999, p. 45) Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 2003/11/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 42 de 15.2.2003, p. 45).

▼B

(12) A fim de obter um nível elevado de protecção do ambiente, os detergentes que não cumpram os requisitos estabelecidos no presente regulamento não devem ser colocados no mercado.

(13) Em 25 de Novembro de 1999, o Comité Científico da Toxicidade, Ecotoxicidade e Ambiente emitiu um parecer sobre a biodegradabilidade dos tensioactivos em detergentes e a importância dos métodos de ensaio para o controlo regulamentar neste domínio.

(14) As actuais exigências em matéria de biodegradabilidade primária devem ser mantidas a um segundo nível hierárquico e completadas por uma avaliação dos riscos suplementar para os tensoactivos que não passam nos ensaios de biodegradabilidade final. Além disso, os tensoactivos que não passem nos ensaios de biodegradabilidade primária não podem obter uma autorização de colocação no mercado por via de derrogação.

(15) As exigências relativas à biodegradabilidade primária devem ser tornadas extensivas a todos os tensoactivos, nomeadamente catiónicos e anfotéricos, prevendo ao mesmo tempo a possibilidade de aplicar análises instrumentais nos casos em que não sejam adequados esses métodos de análise semi-específicos.

(16) A determinação dos métodos de ensaio da biodegradabilidade, e o registo de listas de derrogações são questões técnicas que devem ser revistas, tendo em conta os progressos de ordem técnica, científica e regulamentar.

(17) Os dados obtidos através dos métodos de ensaio deverão oferecer garantias suficientes da biodegradabilidade aeróbia dos tensoactivos nos detergentes.

(18) Os métodos de ensaio para controlo da biodegradabilidade dos tensioactivos nos detergentes podem produzir resultados variáveis. Nesses casos, é necessário completá-los por avaliações adicionais, a fim de determinar os riscos representados pela sua contínua utilização.

(19) Devem, igualmente, estabelecer-se disposições relativas à colocação no mercado, em casos excepcionais, de tensoactivos em detergentes que não tenham passado nos ensaios de biodegradabilidade final, tendo em conta todas as informações relevantes, a fim de garantir a protecção do ambiente e numa base caso a caso.

(20) As medidas necessárias à aplicação do presente regulamento serão aprovadas nos termos da Decisão 1999/468/CE do Conselho, de 28 de Junho de 1999, que fixa as regras de exercício das competências de execução atribuídas à Comissão ([1]).

(21) Deve-se recordar que outra legislação horizontal que prevê a possibilidade de proibição ou limitação da introdução no mercado e da utilização de substâncias perigosas abrangidas pelo presente regulamento é aplicável aos tensoactivos nos detergentes, nomeadamente a Directiva 76/769/CEE do Conselho de 27 de Julho de 1976, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à limitação da colocação no mercado e da utilização de algumas substâncias e preparações perigosas ([2]), a Directiva 67/548/CEE do Conselho, de 27 de Junho de 1967, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas ([3]), a Directiva 93/67/CEE da Comissão, de 20 de Julho

([1]) JO L 184 de 17.7.1999, p. 23.
([2]) JO L 262 de 27.9.1976, p. 201. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 2003/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 178 de 17.7.2003, p. 24).
([3]) JO L 196 de 16.8.1967, p. 1. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pelo Regulamento (CE) n.º 807/2003.

▼B

de 1993, que estabelece princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente das substâncias notificadas em conformidade com a Directiva 67/548/CEE do Conselho ([1]) ou o Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, e o Regulamento (CE) n.º 1488/94 da Comissão, de 28 de Junho de 1994, que estabelece os princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente associados às substâncias existentes ([2]); a Directiva 98/8/CE do Conselho, de 16 de Fevereiro de 1998, relativa à colocação de produtos biocidas no mercado ([3]), a Directiva 87/18/CEE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Dezembro de 1986, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à aplicação dos princípios de boas práticas de laboratório e ao controlo da sua aplicação para os ensaios sobre as substâncias químicas ([4]), a Directiva 88/320/CEE, do Conselho, de 7 de Junho de 1988, relativa à inspecção e verificação das boas práticas de laboratório (BPL) ([5]), a Directiva 86/609/CEE do Conselho, de 24 de Novembro de 1986, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares, e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à protecção dos animais utilizados para fins experimentais e outros fins científicos ([6]).

(22) Deve ser da responsabilidade do fabricante não colocar no mercado os detergentes que não cumpram o disposto no presente regulamento e manter à disposição das autoridades nacionais as fichas técnicas para todas as substâncias e ►M2 misturas ◄ cobertas por este regulamento; esta responsabilidade deve ser extensível aos tensoactivos que não tenham passado nos ensaios referidos no anexo III.

(23) Os fabricantes devem ter a possibilidade de solicitar uma derrogação à Comissão e esta deve ter a possibilidade de conceder essa derrogação nos termos do n.º 2 do artigo 12.º

(24) As autoridades competentes dos Estados-Membros devem ter a possibilidade de aplicar medidas de controlo aos detergentes colocados no mercado, mas devem evitar a repetição de ensaios realizados pelos laboratórios competentes.

(25) Devem ser mantidas as disposições em matéria de rotulagem dos detergentes, nomeadamente as disposições da Recomendação 89/542/CEE, incluídas no presente regulamento a fim de atingir o objectivo de actualizar as regras sobre os detergentes. É introduzida rotulagem específica destinada a informar os consumidores sobre as substâncias utilizadas em perfumaria e os agentes conservantes presentes nos detergentes. O pessoal médico deve ter a possibilidade de obter junto do fabricante, mediante pedido, uma listagem exaustiva de todos os ingredientes de um detergente, que o auxilie nas suas investigações sobre a relação de causalidade entre o desenvolvimento de uma reacção alérgica e a exposição a uma determinada substância química, e os Estados-Membros devem poder exigir que essa listagem seja também posta à disposição de um organismo público específico designado para fornecer essa informação ao pessoal médico.

(26) Todos os pontos anteriores remetem para a necessidade de nova legislação que substitua a existente. Não obstante e por um período não superior a dezoito meses, os Estados-Membros podem continuar a aplicar a legislação em vigor.

([1]) JO L 227 de 8.9.1993, p. 9.
([2]) JO L 161 de 29.6.1994, p. 3.
([3]) JO L 15 de 17.1.1987, p. 29. Directiva com a redacção que lhe foi dada pela Directiva 1999/11/CE da Comissão (JO l 77 de 23.3.1999, p. 8).
([4]) JO L 50 de 20.2.2004, p. 44.
([5]) JO L 50 de 20.2.2004, p. 28.
([6]) JO L 145 de 11.6.1988, p. 35. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 1999/12/CE da Comissão (JO L 77 de 23.3.1999, p. 22).

▼M3

_____

▼B

(28) Os detergentes que cumpram o disposto no presente regulamento devem poder ser colocados no mercado, sem prejuízo de outras disposições comunitárias pertinentes.

(29) É necessária uma cláusula de salvaguarda para assegurar a protecção humana e do ambiente contra os riscos imprevistos dos detergentes.

(30) Os ensaios especificados para a biodegradabilidade dos tensoactivos devem ser realizados em laboratórios que obedeçam a uma norma internacionalmente reconhecida, nomeadamente a EN/-ISO/IEC/17025, ou aos princípios das boas práticas de laboratório. Não se justifica exigir a aplicação deste último requisito aos tensoactivos existentes, na medida em que os ensaios disponíveis a seu respeito foram realizados antes da entrada em vigor da norma supramencionada e ainda oferecem um nível comparável de qualidade científica.

(31) As questões relativas à biodegradabilidade anaeróbia, à biodegradabilidade dos principais ingredientes orgânicos não tensoactivos dos detergentes e ao teor de fosfatos que não são tratados no presente regulamento devem ser analisadas pela Comissão, que, se for caso disso, deverá apresentar uma proposta ao Parlamento Europeu e ao Conselho. Enquanto não se realizar uma maior harmonização, os Estados-Membros podem manter ou adoptar regras nacionais sobre estas questões.

(32) Devem ser revogadas as cinco directivas e a recomendação da Comissão referidas no primeiro considerando, que o presente regulamento vem substituir,

ADOPTARAM O PRESENTE REGULAMENTO:

Artigo 1.º

Objectivos e âmbito de aplicação

1. O presente regulamento estabelece regras para assegurar a livre circulação dos detergentes e tensoactivos para detergentes no mercado interno e, ao mesmo tempo, garantir um nível elevado de protecção do ambiente e da saúde humana.

2. Para o efeito, o presente regulamento harmoniza as seguintes regras relativas à colocação no mercado de detergentes e de tensoactivos para detergentes:

— biodegradabilidade dos tensoactivos nos detergentes;

— restrições ou proibições de tensoactivos por motivos de biodegradabilidade;

— rotulagem suplementar dos detergentes incluindo fragrâncias alergénicas; e

— informação que os fabricantes devem manter à disposição das autoridades competentes dos Estados-Membros e do pessoal médico.

Artigo 2.º

Definições

Para efeitos do presente regulamento, entende-se por:

1. «Detergente», qualquer substância ou ►M2 mistura ◄ que contenha sabão e/ou outros tensioactivos e se destine a processos de lavagem e limpeza. Os detergentes podem adoptar qualquer forma

▼B

(líquida, em pó, em pasta, barra, pastilha, formas moldadas, etc.) e ser comercializados para aplicações domésticas, institucionais, ou industriais, ou neles utilizados.

São considerados detergentes outros produtos como os seguintes:

— «►M2 Mistura ◄ auxiliar de lavagem», destinada à demolha (pré-lavagem), ao enxaguamento ou ao branqueamento de roupa, roupa de casa, etc.;

— «Amaciador de roupa», destinado a modificar o toque dos tecidos em processos complementares à lavagem;

— «►M2 Mistura ◄ de limpeza», destinada aos produtos de limpeza doméstica multi-usos e/ou à limpeza de outras superfícies (por exemplo, materiais, produtos, máquinas, aparelhos mecânicos, meios de transporte e equipamento conexo, instrumentos, aparelhos, etc.);

— «Outras ►M2 misturas ◄ de limpeza e lavagem», destinadas a qualquer outro processo de lavagem e limpeza.

2. «Lavagem», a limpeza de roupa, tecidos, loiça e outras superfícies duras;

3. «Limpeza», o termo utilizado na acepção da norma EN ISO 862;

4. «Substância», os elementos químicos e seus compostos no seu estado natural ou tal como obtidos por qualquer processo de produção, contendo qualquer aditivo necessário para preservar a estabilidade do produto e/ou qualquer impureza derivada do processo de produção, com excepção de qualquer solvente que possa ser separado sem afectar a estabilidade da substância nem alterar a sua composição;

5. «►M2 Mistura ◄», a mistura ou solução composta por duas ou mais substâncias;

6. «Tensoactivo», qualquer substância e/ou ►M2 mistura ◄ orgânica utilizada nos detergentes, que tenha propriedades tensoactivas e que seja constituída por um ou mais grupos hidrófilos e por um ou mais grupos hidrófobos de natureza e dimensões tais que lhes permitam reduzir a tensão superficial da água, e formar monocamadas de dispersão ou adsorção na interface água/ar, e formar emulsões e/ou microemulsões e/ou micelas, e adsorção nas interfaces água/sólido;

7. «Biodegradação primária», a alteração estrutural (transformação) de um tensoactivo por microrganismos, tendo por resultado a perda das suas propriedades tensoactivas devido à degradação da substância de base e a consequente perda da propriedade tensoactiva medida através dos métodos de ensaio previstos no anexo II;

8. «Biodegradação aeróbia final», o nível de biodegradação alcançado quando o tensioactivo é totalmente degradado por microrganismos na presença de oxigénio, tendo por resultado a sua decomposição em dióxido de carbono, água e sais minerais de quaisquer outros elementos presentes (mineralização), medidos através dos métodos de ensaio previstos no anexo III, e em novos constituintes celulares microbianos (biomassa);

9. «Colocação no mercado», a introdução de um produto no mercado comunitário e consequente disponibilização a terceiros, a título oneroso ou gratuito. A importação para o território aduaneiro comunitário é considerada uma colocação no mercado;

10. «Fabricante», a pessoa singular ou colectiva responsável pela colocação de um detergente ou tensoactivo para detergentes no mercado; é nomeadamente considerado fabricante o produtor, o importador, o embalador por conta própria ou qualquer outra pessoa que altere as características de um detergente ou de um tensoactivo para detergentes, ou que crie ou altere a sua rotulagem. Não é conside-

▼B

rado fabricante o distribuidor que não altere as características, a rotulagem ou a embalagem de um detergente ou de um tensoactivo para detergentes salvo no caso de agir como importador.

11. «Pessoal médico» o médico habilitado ou a pessoa que trabalha sob a sua orientação, que dispensa cuidados a doentes, faz diagnósticos, ministra tratamentos e que se encontre obrigado a sigilo profissional;

12. «Detergente industrial e institucional», o detergente destinado à lavagem e à limpeza fora da esfera doméstica, efectuada por pessoal especializado que utiliza produtos específicos.

Artigo 3.º

Colocação no mercado

1. Ao serem colocados no mercado os detergentes e tensoactivos para detergentes mencionados no artigo 1.º devem respeitar as condições, as características e os limites previstos no presente regulamento e nos seus anexos e, sempre que pertinente, na Directiva 98/8/CE e em qualquer outra legislação comunitária aplicável. Os tensoactivos que também sejam substâncias activas na acepção da Directiva 98/8/CE e que sejam usados como desinfectantes ficam isentos do disposto nos anexos II, III, IV e VIII do presente regulamento desde que:

a) Constem das listas dos anexos I ou I-A da Directiva 98/8/CE

b) Sejam constituintes de produtos biocidas autorizados nos termos artigo 15.º da Directiva 98/8/CE, ou

c) Sejam constituintes de produtos biocidas permitidos ao abrigo de medidas transitórias ou sujeitos ao programa de trabalho de 10 anos previsto no artigo 16.º da Directiva 98/8/CE.

Os referidos tensoactivos são, em contrapartida, considerados desinfectantes e os detergentes em cuja composição são utilizados ficam sujeitos às disposições em matéria de rotulagem dos desinfectantes constantes do anexo VII-A do presente regulamento.

2. Os fabricantes de detergentes e/ou de tensoactivos para detergentes devem estar estabelecidos na Comunidade.

3. Os fabricantes são responsáveis pela conformidade dos detergentes e dos tensoactivos para detergentes com as disposições do presente regulamento e dos respectivos anexos.

Artigo 4.º

Limitações com base na biodegradabilidade dos tensioactivos

1. Nos termos do presente regulamento, os tensoactivos e os detergentes que contenham tensoactivos que respeitem os critérios de biodegradabilidade aeróbia final previstos no anexo III podem ser colocados no mercado sem mais limitações em matéria de biodegradabilidade.

2. Se um detergente contiver tensoactivos cujo nível de biodegradabilidade aeróbia final seja inferior ao fixado no anexo III, os fabricantes de detergentes industriais ou institucionais que contenham tensoactivos e/ou de tensoactivos para detergentes industriais ou institucionais poderão pedir uma derrogação. O pedido de derrogação deve ser feito e decidido nos termos dos artigos 5.º, 6.º e 9.º

3. Deve ser medido o nível de «biodegradabilidade primária» de todos os tensoactivos de detergentes que não tenham passado nos ensaios de «biodegradabilidade aeróbia final». Não serão concedidas derrogações aos tensoactivos de detergentes cujo nível de «biodegradabilidade primária» seja inferior ao fixado no anexo II.

▼B

Artigo 5.º

Concessão de uma derrogação

1. O fabricante deve pedir a derrogação mediante a apresentação de um pedido às autoridades competentes do Estado-Membro correspondente, mencionadas no n.º 1 do artigo 8.º e à Comissão, juntamente com as provas relativas aos critérios mencionados no n.º 1 do artigo 6.º Os Estados-Membros podem fazer depender o pedido de derrogação do pagamento de uma taxa à respectiva autoridade competente. Quando existe, essa taxa será cobrada de uma forma não discriminatória e não pode exceder o custo do processamento do pedido.

2. Os pedidos devem incluir uma ficha técnica com todas as informações e justificações necessárias para avaliar os aspectos de segurança relacionados com a utilização específica dos tensoactivos nos detergentes que não cumpram os limites de biodegradabilidade previstos no anexo III.

Além dos resultados dos ensaios previstos no anexo III, a ficha técnica deve incluir informações e os resultados dos ensaios, nos termos dos anexos II e IV.

Os ensaios previstos no ponto 4 do anexo IV devem ser efectuados segundo uma abordagem caso a caso. Essa abordagem deve ser definida num documento de orientação técnica a adoptar nos termos do n.º 2 do artigo 12.º até 8 de Abril de 2007. O referido documento de orientação técnica deve igualmente especificar, quando adequado, os ensaios aos quais devem ser aplicados os princípios das boas práticas de laboratório.

3. As autoridades competentes dos Estados-Membros que recebam pedidos de derrogação nos termos dos nºs 1 e 2, devem analisá-los, verificar se preenchem as condições de derrogação e comunicar os resultados à Comissão dentro de seis meses a contar da recepção do pedido completo.

Quando o considerem necessário, para a avaliação do risco que uma substância e/ou uma ►M2 mistura ◄ possa representar, as autoridades competentes de um Estado Membro devem dentro de três meses a contar da recepção do pedido solicitar informações suplementares e ensaios de verificação e/ou de confirmação para as substâncias e/ou ►M2 misturas ◄ ou os respectivos produtos de transformação de que tenham sido notificadas ou sobre as quais tenham recebido informações ao abrigo do presente regulamento. O prazo para a apreciação do dossier pela autoridade competente do Estado Membro só começa a contar depois de o dossier ter sido completado com as informações suplementares solicitadas. Se dentro de 12 meses não for prestada a informação pedida, o pedido será considerado incompleto e, portanto, inválido. Nesse caso, não é aplicável o n.º 2 do artigo 6.º

Se se pretenderem mais informações sobre metabolitos, devem ser usadas estratégias de ensaio escalonadas para garantir a máxima utilização de ensaios *in vitro* e outros métodos de ensaio que não envolvam animais.

4. Com base, nomeadamente, na avaliação efectuada pelo Estado-Membro, a Comissão pode conceder uma derrogação, nos termos do n.º 2 do artigo 12.º. Se necessário, antes de conceder a derrogação, a Comissão deverá efectuar uma avaliação suplementar dos aspectos mencionados no n.º 3, devendo tomar uma decisão dentro de 12 meses a contar da recepção da avaliação do Estado Membro, excepto no caso dos n.ºs 4 e 6 do artigo 5.º da Decisão 1999/468/CE em que o período é de 18 meses.

5. Essas derrogações podem permitir, limitar ou restringir severamente a colocação no mercado e a utilização dos tensioactivos como ingredientes nos detergentes, dependendo dos resultados da avaliação complementar dos riscos, definida no anexo IV. Essas derrogações podem incluir um período de redução progressiva da colocação no mercado e da utilização de tensioactivos como ingredientes nos detergentes.

▼B

A Comissão pode reexaminar uma derrogação se dispuser de informações que justifiquem uma revisão importante da ficha técnica incluída no pedido de derrogação. Para o efeito, o fabricante deve fornecer à Comissão, a pedido desta, uma ficha técnica actualizada sobre as questões mencionadas no ponto 2 do Anexo IV. Com base nestas informações actualizadas, a Comissão pode prorrogar, alterar ou anular a derrogação. Os n.os 1 a 4 e 6 do presente artigo e o artigo 6.º aplicam-se com as necessárias adaptações.

6. A Comissão deve publicar a lista de tensoactivos que tenham beneficiado de uma derrogação, juntamente com as respectivas condições ou limitações de utilização, nos termos do anexo V.

Artigo 6.º

Condições para a concessão da derrogação

1. Sempre que a Comissão pondere conceder uma derrogação, deve fazê lo nos termos do n.º 2 do artigo 12.º, com base nos seguintes critérios:

— Utilização em aplicações pouco disseminadas, ao invés da utilização em aplicações muito disseminadas;

— Utilização em aplicações industriais ou institucionais específicas, exclusivamente;

— O risco para o ambiente e a saúde colocado pelo volume de vendas e por a utilização no território da Comunidade ser reduzido em comparação com os benefícios socioeconómicos, nomeadamente a segurança dos alimentos e os padrões de higiene.

2. Enquanto a Comissão não tiver decidido sobre o pedido de derrogação, o tensioactivo em causa pode continuar a ser colocado no mercado e utilizado, desde que o fabricante possa demonstrar que esse tensoactivo já estava a ser utilizado no mercado comunitário à data de entrada em vigor do presente regulamento e que o pedido de derrogação foi efectuado no prazo de dois anos a contar dessa data.

3. Se recusar o pedido de derrogação, a Comissão deverá fazê-lo no prazo de 12 meses a contar da recepção da avaliação efectuada por um Estado-Membro nos termos do n.º 3 do artigo 5.º, excepto no caso dos n.os 4 e 6 do artigo 5.º da Decisão 1999/468/CE em que o período é de 18 meses. A Comissão pode instituir um período de transição durante o qual a colocação no mercado e a utilização do tensoactivo em causa serão progressivamente reduzidas. Esse período de transição não pode ser superior a dois anos a contar da data da decisão da Comissão.

4. A Comissão deve publicar no anexo VI a lista de tensioactivos identificados como não conformes com o presente regulamento.

Artigo 7.º

Ensaios de tensoactivos

Todos os ensaios mencionados nos artigos 3.º e 4.º e nos anexos II, III, IV e VIII devem ser realizados segundo as normas referidas no ponto 1 do anexo I e os requisitos aplicáveis aos ensaios nos termos do n.º 5 do artigo 10.º do (CEE) n.º 793/93. Para este efeito, é suficiente aplicar a norma EN ISO/IEC ou os princípios das boas práticas de laboratório, excepto no caso dos ensaios para os quais é obrigatório aplicar os princípios das boas práticas de laboratório. Sempre que os tensioactivos sejam utilizados em detergentes que tenham sido colocados no mercado antes da entrada em vigor da norma supramencionada, poderão aceitar-se, caso a caso, ensaios existentes que tenham sido realizados com os melhores conhecimentos científicos disponíveis e a níveis comparáveis com os das normas mencionadas no anexo I. O fabricante ou o Estado-Membro podem submeter à apreciação da Comissão qualquer

▼B

caso relativamente ao qual existam dúvidas ou litígios. Esta tomará uma decisão nos termos do n.º 2 do artigo 12.º

Artigo 8.º

Obrigações dos Estados-Membros

1. Os Estados-Membros devem nomear a ou as autoridades competentes responsáveis pela comunicação e pelo intercâmbio de informações relativas à gestão do presente regulamento e comunicar à Comissão o nome e endereço completos dessas autoridades.

2. Cada Estado-Membro deve notificar os outros Estados-Membros e a Comissão da lista de laboratórios autorizados, e respectivas normas e endereços completos, habilitados a efectuar os ensaios exigidos pelo presente regulamento. Os Estados-Membros devem fazer prova da competência dos laboratórios supramencionados segundo a norma EN ISO/-IEC 17025 mencionada no ponto 1 do anexo I. Este requisito será considerado preenchido se o Estado-Membro tiver verificado a conformidade dos laboratórios com os princípios das boas práticas de laboratório nos termos do artigo 2.º da Directiva 88/320/CEE.

3. Quando a autoridade competente de um Estado-Membro tenha motivos fundamentados para considerar que um laboratório aprovado não cumpre as normas a que se refere o n.º 2, deve submeter a questão ao Comité previsto no artigo 12.º Se a Comissão determinar que o laboratório carece da competência exigida no n.º 2, o nome do referido laboratório aprovado será suprimida da lista mencionada no n.º 4. É aplicável o disposto no n.º 2 do artigo 15.º, excepto no caso dos laboratórios que afirmem cumprir os requisitos das boas práticas de laboratório, aos quais serão aplicáveis as disposições em matéria de incumprimento dos artigos 5.º e 6.º da Directiva 88/320/CEE.

4. A Comissão publicará anualmente no *Jornal Oficial da União Europeia* a lista das autoridades competentes mencionadas no n.º 1 e dos laboratórios aprovados mencionados no n.º 2 quando tenha havido alterações.

Artigo 9.º

Informações a fornecer pelos fabricantes

1. Sem prejuízo do disposto no artigo 17.º da Directiva 1999/45/CE, os fabricantes que coloquem no mercado as substâncias e/ou ►M2 misturas ◄ abrangidas pelo presente regulamento devem manter à disposição das autoridades competentes dos Estados-Membros:

— informações sobre um ou mais resultados dos ensaios previstos no anexo III;

— relativamente aos tensoactivos que não passado nos ensaios previstos no anexo III e para os quais tenha sido pedida uma derrogação nos termos do artigo 5.º:

  i) uma ficha técnica sobre os resultados dos ensaios previstos no anexo II,

  ii) uma ficha técnica sobre os resultados dos ensaios e as informações previstas no anexo IV.

2. Sempre que as substâncias e/ou as ►M2 misturas ◄ abrangidas pelo presente regulamento sejam colocadas no mercado, o fabricante será responsável pela correcta realização dos ensaios adequados supramencionados. O fabricante deve ainda disponibilizar documentação sobre os ensaios realizados, que demonstre o cumprimento do presente regulamento e demonstre que pode beneficiar dos direitos de propriedade relativos aos resultados do ensaio, desde que estes não sejam já do domínio público.

▼B

3. Os fabricantes que coloquem no mercado as ►M2 misturas ◄ abrangidas pelo presente regulamento devem, mediante pedido, pôr à disposição do pessoal médico, sem demora e a título gratuito, uma ficha de informação onde se enumerem todos os ingredientes, nos termos do capítulo C do anexo VII.

Isto sem prejuízo do direito de um Estado-Membro solicitar que a ficha de informação seja acessível a um organismo público específico incumbido pelo Estado-Membro de fornecer as referidas informações ao pessoal médico.

O organismo público específico e o pessoal médico devem manter a confidencialidade das informações contidas na ficha e só devem usá-las para fins médicos.

Artigo 10.º

Medidas de controlo

1. As autoridades competentes dos Estados-Membros podem, se for caso disso, aplicar todas as medidas necessárias de controlo aos detergentes colocados no mercado que garantam a conformidade do produto com o presente regulamento. Os métodos de referência são os métodos de ensaio e de análise mencionados no anexo VIII. Estas medidas de controlo não devem obrigar os fabricantes a repetir ensaios que tenham sido realizados por laboratórios que preencham as condições do n.º 2 do artigo 8.º, ou a pagar quaisquer ensaios repetidos ou suplementares, sempre que o ensaio inicial tenha atestado que os detergentes ou os tensoactivos utilizados como ingredientes nos detergentes cumprem o disposto no presente regulamento.

2. Quando subsista a dúvida de que os ensaios efectuados de acordo com os métodos previstos nos anexos II, III, IV ou VIII tenham produzido resultados positivos falsos, as autoridades competentes do Estado-Membro devem notificar a Comissão, que deverá verificar esses resultados e tomar as medidas necessárias, nos termos do n.º 2 do artigo 12.º

Artigo 11.º

Rotulagem

1. O disposto no presente artigo não prejudica as disposições relativas à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias e ►M2 misturas ◄ perigosas previstas na Directivas 67/548/CEE e 1999/45/CE.

2. Nas embalagens de venda dos detergentes ao consumidor devem figurar em caracteres legíveis, vísiveis e indeléveis as seguintes indicações:

a) A denominação e a denominação comercial do produto;

b) A denominação, a denominação comercial ou a marca comercial e o endereço completo e número de telefone do responsável pela colocação do produto no mercado;

c) O endereço, o eventual endereço electrónico e o número de telefone onde pode ser obtida a ficha de informação mencionada no n.º 3 do artigo 9.º

Estas mesmas indicações devem constar dos documentos de acompanhamento dos detergentes transportados a granel.

3. A embalagem de detergentes deve indicar o conteúdo, de acordo com as especificações previstas no capítulo A do anexo VII, bem como as instruções de utilização e, quando necessário, as precauções especiais.

▼B

4. Além disso, a embalagem de detergentes vendidos ao público em geral para utilização como detergentes para roupa deve ostentar as informações previstas no capítulo B do anexo VII.

5. Quando um Estado-Membro exija no seu território a rotulagem na língua ou línguas nacionais, o fabricante e o distribuidor devem cumprir esse requisito relativamente às informações especificadas nos n.os 3 e 4.

6. O disposto nos n.os 1 a 5 não prejudica as normas nacionais existentes que proíbem que as embalagens de venda ao consumidor possam ostentar representações gráficas de frutos que possam induzir o utilizador em erro quanto à utilização de produtos líquidos.

▼M3

Artigo 12.º

Procedimento de comité

1. A Comissão é assistida por um comité.

2. Sempre que se faça referência ao presente número, são aplicáveis os artigos 5.º e 7.º da Decisão 1999/468/CE, tendo-se em conta o disposto no seu artigo 8.º.

O prazo previsto no n.º 6 do artigo 5.º da Decisão 1999/468/CE é de três meses.

3. Sempre que se faça referência ao presente número, são aplicáveis os n.os 1 a 4 do artigo 5.º-A e o artigo 7.º da Decisão 1999/468/CE, tendo-se em conta o disposto no seu artigo 8.º.

Artigo 13.º

Adaptação dos anexos

1. A Comissão aprova as alterações necessárias para adaptar os anexos, baseando-se, sempre que possível, em normas europeias.

2. A Comissão aprova as alterações ou os aditamentos necessários à aplicação das regras do presente regulamento aos detergentes à base de solventes.

3. As medidas referidas nos n.os 1 e 2, que têm por objecto alterar elementos não essenciais do presente regulamento, são aprovadas pelo procedimento de regulamentação com controlo a que se refere o n.º 3 do artigo 12.º.

▼B

Artigo 14.º

Cláusula de livre circulação

Os Estados-Membros não podem proibir, restringir ou impedir a colocação no mercado de detergentes e/ou tensoactivos para detergentes que cumpram o disposto no presente regulamento por razões previstas no presente regulamento.

Enquanto não se realizar uma maior harmonização, os Estados-Membros podem manter ou adoptar regras nacionais sobre a utilização de fosfatos nos detergentes

Artigo 15.º

Cláusula de salvaguarda

1. Se um Estado-Membro tiver razões fundamentadas para considerar que um determinado detergente, embora conforme com as disposições do presente regulamento, representa um risco para a segurança ou a saúde dos seres humanos ou dos animais ou um risco para o ambiente,

▼B

esse Estado-Membro poderá, temporariamente, proibir, ou submeter a condições especiais, a colocação no mercado desse detergente no seu território.

Desse facto informará imediatamente a Comissão e os outros Estados-Membros, especificando os motivos da sua decisão.

2. Consultados os Estados-Membros ou, se for caso disso, o comité técnico ou científico competente da Comissão, será adoptada uma decisão sobre o assunto no prazo de noventa dias, nos termos do n.º 2 do artigo 12.º

Artigo 16.º

Revisão

1. Até 8 de Abril de 2007, a Comissão deve proceder a uma avaliação e apresentar um relatório e, se necessário, uma proposta legislativa sobre a utilização de fosfatos, tendo em vista a sua eliminação progressiva ou a sua restrição a aplicações específicas.

2. Até 8 de Abril de 2009, a Comissão deve rever a aplicação do presente regulamento, com particular incidência na biodegradabilidade dos tensioactivos, avaliá-lo, apresentar um relatório e, se necessário, uma proposta legislativa sobre:

— a biodegradação anaeróbica

— a biodegradação dos principais ingredientes orgânicos não tensioactivos dos detergentes.

Artigo 17.º

Legislação revogada

1. São revogadas as seguintes directivas, com efeitos a contar de 8 de Outubro de 2005:

— Directiva 73/404/CEE;

— Directiva 73/405/CEE;

— Directiva 82/242/CEE;

— Directiva 82/243/CEE e

— Directiva 86/94/CEE.

2. É revogada a Recomendação 89/542/CEE com efeitos a contar de 8 de Outubro de 2005.

3. As referências às directivas acima revogadas devem ser entendidas como sendo feitas ao presente regulamento.

4. Na data de entrada em vigor do presente regulamento, os Estados-Membros devem revogar as respectivas disposições legislativas, regulamentares e administrativas aprovadas nos termos das directivas referidas no n.º 1 ou da recomendação referida no n.º 2.

Artigo 18.º

Sanções

1. Até 8 de Outubro de 2005, os Estados-Membros devem adoptar:

— medidas legais ou administrativas adequadas em caso de violação do disposto no presente regulamento e

— sanções proporcionadas, eficazes e dissuasivas aplicáveis a esse incumprimento.

▼B

Incluem-se aqui medidas que permitam aos Estados-Membros apreender remessas de detergentes que não cumpram o disposto no presente regulamento.

2. Os Estados-Membros devem informar imediatamente a Comissão desse facto.

Artigo 19.º

Entrada em vigor

O presente regulamento entra em vigor em 8 de Outubro de 2005.

O presente regulamento é obrigatório em todos os seus elementos e directamente aplicável em todos os Estados-Membros.

▼B

ANEXO I

Normas de acreditação, boas práticas de laboratório e protecção dos animais aplicáveis aos laboratórios competentes e autorizados para prestar o serviço necessário à verificação da conformidade dos detergentes com os requisitos do presente regulamento e dos seus anexos

1. *Normas aplicáveis aos laboratórios:*

   EN ISO/IEC 17025, requisitos gerais relativos à competência dos laboratórios de ensaio e de calibração;

   Directiva 2004/10/CE.

   Directiva 86/609/CEE do Conselho.

2. *Normas aplicáveis ao nível dos organismos de acreditação e das autoridades responsáveis pela vigilância das boas práticas de laboratório:*

   EN 45003, sistema de acreditação de laboratórios de calibração e de ensaio, requisitos gerais relativos ao funcionamento e ao reconhecimento;

   Directiva 2004/9/CE.

▼B

ANEXO II

MÉTODOS DE ENSAIO DE «BIODEGRADABILIDADE PRIMÁRIA» PARA TENSOACTIVOS EM DETERGENTES

A biodegradabilidade primária é medida calculando o nível residual dos tensoactivos de base nas águas biodegradadas. O presente anexo inicia-se com uma lista dos métodos de ensaio comuns a todas as classes de tensoactivos, enumerando seguidamente nos capítulos A a D os procedimentos de ensaio analítico específicos para cada classe de tensoactivo.

O critério de aprovação do ensaio de biodegradabilidade primária corresponde a um nível mínimo de 80 %, medido em conformidade com os métodos de ensaio seguintes.

O método de referência para o ensaio laboratorial dos tensoactivos ao abrigo do presente regulamento baseia-se no ensaio de confirmação do método OCDE, descrito no capítulo 1 do anexo VIII. São admitidas alterações ao ensaio de confirmação, desde que sejam conformes à norma EN ISO 11733.

MÉTODOS DE ENSAIO

(1) Método OCDE, publicado no relatório técnico da OCDE de 11 de Junho de 1976, intitulado Proposta de método para a determinação da biodegradabilidade dos agentes tensoactivos nos detergentes sintéticos (Proposed Method for the Determination of the Biodegradability of Surfactants in Synthetic Detergents).

(2) Método utilizado em França, aprovado pelo Arrêté de 24 de Dezembro de 1987, publicado no Journal Officiel de la République Française de 30 de Dezembro de 1987, página 15385, e pela norma NF 73-260, de Junho de 1981, publicada pela Association française de normalisation (AFNOR).

(3) Método utilizado na Alemanha, estabelecido pela Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch– und Reinigungsmitteln, de 30 de Janeiro de 1977, publicada no Bundesgesetzblatt de 1977, parte I, página 244, descrito no Regulamento que altera o Regulamento de 4 de Junho de 1986, publicado no Bundesgesetzblatt de 1986, parte I, página 851.

(4) Método utilizado no Reino Unido, denominado Porous Pot Test e descrito no relatório técnico n.º 70 (1978) do Water Research Centre.

(5) Ensaio de confirmação incluído no método OCDE, descrito no capítulo 1 do anexo VIII (incluindo eventuais alterações das condições operacionais, de acordo com a proposta da norma EN ISO 11733). Este será também o método de referência adoptado para a resolução de litígios.

A. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA TENSOACTIVOS ANIÓNICOS

A determinação dos tensoactivos aniónicos nos ensaios deve ser efectuada pela análise que utiliza azul de metileno como substância activa (MBAS), de acordo com o critério estabelecido no capítulo 2 do anexo VIII.No caso dos tensoactivos aniónicos que não apresentam reacção no método MBAS supramencionado, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se métodos específicos de análise instrumental, como a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) ou a cromatografia gasosa (GC). O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensioactivo puro em causa.

B. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA TENSOACTIVOS NÃO-IÓNICOS

A determinação dos tensoactivos não-iónicos nos ensaios deve ser efectuada pelo método que utiliza bismuto como substância activa (BiAS), de acordo com o procedimento analítico estabelecido no capítulo 3 do anexo VIII.

No caso dos tensoactivos não-iónicos que não apresentam reacção no método BiAS supramencionado, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se métodos específicos de análise instrumental como a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) ou a cromatografia gasosa (GC). O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensoactivo puro em causa.

▼B

C. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA TENSOACTIVOS CATIÓNICOS

A determinação dos tensoactivos catiónicos nos ensaios deve ser efectuada pela análise que utiliza azul de disulfina como substância activa (DBAS), de acordo com os seguintes procedimentos DBAS:

O método utilizado na Alemanha, (1989) DIN 38 409 — Ausgabe: 1989-07.

No caso dos tensoactivos catiónicos que não apresentam reacção no método de ensaio supramencionado, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se métodos específicos de análise instrumental como a HPLC ou a GC. O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensoactivo puro em causa.

D. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA TENSIOACTIVOS ANFOTÉRICOS

A determinação dos tensoactivos anfotéricos deve ser efectuada através de análise, utilizando os procedimentos seguintes:

1. Em caso de ausência de tensoactivos catiónicos:

   O método utilizado na Alemanha, (1989) DIN 38 409-Teil 20.

2. Nos restantes casos:

   Método Orange II (Boiteux, 1984).

   No caso dos tensoactivos anfotéricos que não apresentam reacção nos ensaios supramencionados, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se métodos específicos de análise instrumental como a HPLC ou a GC. O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensoactivo puro em causa.

▼M1

ANEXO III

MÉTODOS DE ENSAIO DA BIODEGRADABILIDADE FINAL (MINERALIZAÇÃO) PARA TENSOACTIVOS EM DETERGENTES

A. O método de referência para o ensaio laboratorial da biodegradabilidade final dos tensoactivos ao abrigo do presente regulamento deve basear-se no ensaio do CO_2 pela técnica de *headspace* descrito na norma EN ISO 14593: 1999.

Os tensoactivos dos detergentes serão considerados biodegradáveis se o nível de biodegradabilidade (mineralização) medido em conformidade com um dos seguintes ensaios ►C1 [1] ◄ for, no mínimo, de 60 % no prazo de vinte e oito dias:

1. Norma EN ISO 14593: 1999. Qualidade da água — Avaliação da biodegradabilidade aeróbia final dos compostos orgânicos em meio aquoso — Método por análise de carbono inorgânico em recipientes estanques (ensaio do CO_2 pela técnica de *headspace*). Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável. (Método de referência.)

2. Método descrito no anexo V.C.4.C da Directiva 67/548/CEE [ensaio de *Sturm* modificado de libertação de dióxido de carbono (CO_2)]. Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.

3. Método descrito no anexo V.C.4.E da Directiva 67/548/CEE (ensaio em frasco fechado). Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.

4. Método descrito no anexo V.C.4.D da Directiva 67/548/CEE (respirometria manométrica). Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.

5. Método descrito no anexo V.C.4.F da Directiva 67/548/CEE (ensaio do MITI — Ministério do Comércio Internacional e da Indústria do Japão). Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.

6. ISO 10708:1997 Qualidade da água — Avaliação da biodegradabilidade aeróbia final dos compostos orgânicos em meio aquoso — Determinação da carência bioquímica em oxigénio mediante ensaio de duas fases em frasco fechado. Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.

B. Em função das características físicas do tensoactivo, pode utilizar-se um dos métodos *infra*, mediante justificação adequada [2]. Convém notar que o critério de aprovação de, pelo menos, 70 % destes métodos deve considerar-se equivalente ao critério de aprovação de, pelo menos, 60 % referido nos métodos enumerados no ponto A. A adequação da escolha dos métodos seguidamente enumerados deve ser decidida caso a caso, em conformidade com o artigo 5.º do presente regulamento.

1. Método descrito no anexo V.C.4.A da Directiva 67/548/CEE [ensaio de redução gradual do carbono orgânico dissolvido (COD)]. Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável. O critério de aprovação relativo à biodegradabilidade, determinado de acordo com o ensaio, deve ser de, pelo menos, 70 % no prazo de vinte e oito dias.

2. Método descrito no anexo V.C.4.B da Directiva 67/548/CEE (ensaio de despiste da OCDE modificado de redução gradual do COD). Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável. O critério de aprovação relativo à biodegradabilidade, determinado de acordo com o ensaio, deve ser de, pelo menos, 70 % no prazo de vinte e oito dias.

Nota: De entre os métodos supracitados, os que constam da Directiva 67/548/CEE do Conselho podem também ser consultados na publicação «Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union», parte 2: «Testing Methods». Comissão Europeia, 1997. ISBN 92-828-0076-8.

---

[1] Estes ensaios são identificados como os mais adequados para os tensoactivos.

[2] Os métodos COD podem dar resultados sobre a remoção e não sobre a biodegradabilidade final. Os métodos de respirometria manométrica, do MITI e da CBO em duas fases não são adequados em determinadas circunstâncias, uma vez que a elevada concentração inicial de ensaio pode ter efeitos de inibição..

▼B

ANEXO IV

AVALIAÇÃO DE RISCOS COMPLEMENTAR PARA OS TENSOACTIVOS NOS DETERGENTES

No caso dos tensoactivos relativamente aos quais existe uma avaliação de riscos ambientais efectuada no âmbito da Directiva 93/67/CEE, do Regulamento (CEE) n.º 793/93 ou do Regulamento (CE) n.º 1488/94 e dos documentos de orientação técnica, a avaliação de riscos correspondente será tida em conta juntamente com a avaliação complementar de riscos realizada ao abrigo do presente regulamento.

Caso seja provável a produção de metabolitos persistentes, a avaliação de riscos complementar efectuada no âmbito do presente Regulamento deve ser tida em conta no contexto das avaliações realizadas em conformidade com a Directiva 93/67/CEE ou o Regulamento (CEE) n.º 793/93. Tal facto deve ser determinado caso a caso, nomeadamente com base nos resultados dos ensaios referidos na parte 3 do presente anexo.

O estudo deverá abranger o compartimento ambiental aquático. O Comité referido no artigo 12.º poderá solicitar, consoante o caso, informações adicionais relativas a avaliações de riscos específicos que suscitem preocupações. As informações adicionais podem abranger outras componentes ambientais, nomeadamente lamas de depuração e solos. Deve ser adoptada uma abordagem caso a caso no que se refere às informações necessárias para o dossier técnico referido nos artigos 5.º e 9.º Esse dossier deve conter, pelo menos, as informações descritas nos pontos 1, 2 e 3 *infra*.

Todavia, para reduzir ao mínimo os ensaios e especialmente para evitar ensaios desnecessários em animais, os estudos adicionais enumerados no ponto 4.2.2 só devem ser pedidos nos casos em que essas informações sejam necessárias e proporcionadas. Em caso de diferendo quanto à extensão das informações suplementares exigidas, pode ser tomada uma decisão de acordo com o n.º 2 do artigo 12.º

Como referido no artigo 13.º, as orientações para a adopção de decisões de derrogação incluídas no presente anexo podem ser adaptadas de acordo com as necessidades, com base na experiência acumulada.

1. *Identificação do tensoactivo (em conformidade com o disposto no anexo VII.A da Directiva 67/548/CEE do Conselho.)*

1.1. Denominação

1.1.1. Denominações de acordo com a nomenclatura da IUPAC

1.1.2. Outras denominações

1.1.3. Número CAS e denominação CAS (se disponível)

1.1.4. Número Einecs ([1]) ou Elincs ([2]) (se disponível)

1.2. Fórmula molecular e fórmula estrutural

1.3. Composição do tensoactivo

2. *Informações sobre o tensoactivo*

2.1. Quantidades do tensoactivo utilizado em detergentes

2.2. As informações fornecidas sobre o uso mencionadas na presente secção devem ser suficientes para permitir efectuar uma estimativa aproximada mas realista da função, bem como da exposição ambiental ao tensoactivo em causa decorrente da utilização do mesmo em detergentes. As informações podem abranger os seguintes aspectos:

— importância da aplicação (valor socioeconómico);

— condições de utilização (cenário de descarga);

— volume de utilização;

— existência de alternativas e respectiva adequação (desempenho e considerações de ordem económica);

— avaliação das informações ambientais pertinentes.

([1]) Inventário Europeu das Substâncias Comerciais Existentes.
([2]) Lista Europeia das Substâncias Químicas Notificadas.

▼B

3. *Informação sobre possíveis metabolitos persistentes*

Devem fornecer-se informações sobre a toxicidade das águas de ensaio. Se não se dispuser de dados sobre a identificação dos resíduos, poderá solicitar-se a informação mencionada no ponto 4.2.1 *infra*, dependendo do risco potencial, da importância e da quantidade do tensoactivo utilizado nos detergentes. Caso esta informação seja contraditória, poderá tomar-se uma decisão nos termos do n.º 2 do artigo 12.º

4. *Estudos suplementares*

4.1. Ensaios de biodegradabilidade

4.1.1. Inóculo previamente adaptado

Qualquer dos ensaios descritos no anexo III pode utilizar um inóculo previamente adaptado, de modo a demonstrar a importância da adaptação prévia para o tensoactivo.

4.1.2. Ensaios de biodegradabilidade inerente

Deve incluir-se, pelo menos, um dos ensaios a seguir referidos:

— método descrito no anexo V.C.12 da Directiva 67/548/CEE (ensaio SCAS modificado);

— método descrito no anexo V.C.9 da Directiva 67/548/CEE (Zahn-Wellens).

A reprovação no ensaio de biodegradabilidade inerente indica um potencial de persistência que, em termos gerais, pode considerar-se suficiente para proibir a colocação no mercado do tensoactivo em questão excepto nos casos em que os critérios estabelecidos no artigo 6.º, indiquem que não existe justificação para não conceder uma derrogação.

4.1.3. Ensaios de biodegradabilidade por simulação com lamas activadas

Devem incluir-se os seguintes ensaios:

— método descrito no anexo V.C.10 da Directiva 67/548/CEE (incluindo eventuais alterações das condições operacionais, de acordo com a norma EN ISO 11733).

A reprovação no ensaio de simulação da biodegradabilidade com lamas activadas indica um potencial de libertação dos metabolitos no tratamento dos efluentes que pode ser considerado, em termos gerais, como prova da necessidade de uma avaliação de riscos mais completa.

4.2. Ensaio da toxicidade das águas dos ensaios de biodegradabilidade

A informação sobre a toxicidade das águas de ensaio deve referir-se a:

4.2.1. Informação química e física, como:

— identificação do metabolito (e dos meios analíticos utilizados para a sua obtenção);

— propriedades fisíco-químicas fundamentais (solubilidade em água, coeficiente de partição octanol/água (Log Po/w, etc.).

4.2.2. Efeitos em organismos. Ensaios a efectuar de acordo com os princípios das boas práticas de laboratório.

Peixes: recomenda-se o ensaio descrito no anexo V.C.1 da Directiva 67/548/CEE

Daphnia: recomenda-se o ensaio descrito no anexo V.C.2 da Directiva 67/548/CEE

Algas: recomenda-se o ensaio descrito no anexo V.C.3 da Directiva 67/548/CEE

Bactérias: recomenda-se o ensaio descrito no anexo V.C.11 da Directiva 67/548/CEE

4.2.3. Biodegradação

Biótica: recomenda-se o ensaio descrito no anexo V.C.5 da Directiva 67/548/CEE

▼B

Abiótica: recomenda-se o ensaio descrito no anexo V.C.7 da Directiva 67/548/CEE. As informações a fornecer terão em conta o potencial de bioconcentração dos metabolitos e a sua partição na fase sedimentar.

Além disso, caso haja suspeitas de que alguns metabolitos possuem uma acção de perturbação do sistema endócrino, recomenda-se que se determine se podem resultar em efeitos nocivos, logo que se encontrem disponíveis protocolos validados para a avaliação desse tipo de efeitos.

Nota: Os ensaios supracitados podem também ser consultados na publicação Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union. Parte 2: Testing Methods, Comissão Europeia, 1997. ISBN 92-828-0076-8.

▼M4

ANEXO V

LISTA DE AGENTES TENSIOACTIVOS QUE OBTIVERAM UMA DERROGAÇÃO

Em derrogação concedida a título dos artigos 4.º a 6.º e em conformidade com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 12.º, os seguintes agentes tensioactivos de detergentes que passarem com êxito os ensaios estipulados no anexo II mas que não passarem os ensaios estipulados no anexo III podem ser colocados no mercado e utilizados, dentro dos limites mencionados em seguida.

Designação de acordo com a nomenclatura da IUPAC	Número CE	Número CAS	Limitações
Álcoois, Guerbet, C16-20, etoxilados, éter n-butílico (7-8EO)	Nenhum (polímero)	147993-59-7	Pode ser utilizado para as seguintes aplicações industriais até 27 de Junho de 2019: — lavagem de garrafas — limpeza *in loco* — limpeza de metais

O «número CE» significa o número Einecs, Elincs ou NLP e é o número oficial da substância na União Europeia.

«Einecs» (European Inventory of Existing Chemical Substances) é o Inventário Europeu das Substâncias Químicas Existentes no Mercado. Este inventário contém a lista definitiva de todas as substâncias que se considera existirem no mercado comunitário em 18 de Setembro de 1981. O número Einecs pode ser obtido do Inventário Europeu das Substâncias Químicas Existentes no Mercado ([1]).

«Elincs» (European List of Notified Chemical Substances) é a Lista Europeia das Substâncias Químicas Notificadas. O número Elincs pode ser obtido na Lista Europeia das Substâncias Notificadas, alterada ([2]).

«NLP» significa *No-Longer Polymer*. O termo polímero é definido no n.º 5 do artigo 3.º do Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho ([3]). O número NLP pode ser obtido na Lista de «No-Longer Polymers», alterada ([4]).

([1]) JO C 146 A de 15.6.1990, p. 1.
([2]) Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, 2006, ISSN 1018-5593 EUR 22543 EN.
([3]) JO L 396 de 30.12.2006, p. 1. Rectificação no JO L 136 de 29.5.2007, p. 3.
([4]) Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, 2007, ISSN 1018-5593 EUR 20853 EN/3.

▼M4

ANEXO VI

LISTA DE AGENTES TENSIOACTIVOS DE DETERGENTES CUJA UTILIZAÇÃO É PROIBIDA OU RESTRINGIDA

Os seguintes agentes tensioactivos de detergentes foram identificados como não conformes às disposições do presente regulamento:

Designação de acordo com a nomenclatura da IUPAC	Número CE	Número CAS	Limitações

O «número CE» significa o número Einecs, Elincs ou NLP e é o número oficial da substância na União Europeia.

▼M1

ANEXO VII

ROTULAGEM E FICHA DE INFORMAÇÃO RELATIVA AOS INGREDIENTES

A. Rotulagem do conteúdo

As seguintes disposições em matéria de rotulagem são aplicáveis às embalagens dos detergentes vendidos ao público em geral.

As seguintes gamas de percentagem em massa:

— inferior a 5 %,

— igual ou superior a 5 %, mas inferior a 15 %,

— igual ou superior a 15 %, mas inferior a 30 %,

— 30 % e superior,

serão utilizadas para indicar o conteúdo dos constituintes definidos a seguir, quando forem adicionados numa concentração superior a 0,2 % em massa:

— fosfatos,

— fosfonatos,

▼C1

— tensoactivos aniónicos,

— tensoactivos catiónicos,

— tensoactivos anfotéricos,

— tensoactivos não iónicos,

▼M1

— agentes de branqueamento à base de oxigénio,

— agentes de branqueamento à base de cloro,

— EDTA e respectivos sais,

— (NTA) ácido nitrilotriacético e respectivos sais,

— fenóis e fenóis halogenados,

— paradiclorobenzeno,

— hidrocarbonetos aromáticos,

— hidrocarbonetos alifáticos,

— hidrocarbonetos halogenados,

— sabão,

— zeólitos,

— policarboxilatos.

As seguintes categorias de constituintes, caso sejam adicionadas, devem ser mencionadas independentemente da sua concentração:

— enzimas,

— desinfectantes,

— branqueadores ópticos,

— perfumes.

Os agentes conservantes, caso sejam adicionados, devem ser mencionados independentemente da sua concentração, recorrendo, sempre que possível, à nomenclatura comum estabelecida no artigo 8.º da Directiva 76/768/CEE do Conselho, de 27 de Julho de 1976, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos produtos cosméticos ([1]).

([1]) JO L 262 de 27.9.1976, p. 169. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 2005/80/CE da Comissão (JO L 303 de 22.11.2005, p. 32).

▼M1

Caso sejam adicionadas em concentrações superiores a 0,01 % em massa, as fragrâncias alergénicas incluídas na lista de substâncias da parte 1 do anexo III da Directiva 76/768/CEE, resultante da sua alteração pela Directiva 2003/15/CE do Parlamento Europeu e do Conselho ([1]), a fim de incluir os ingredientes alergénicos utilizados em perfumes da lista elaborada pela primeira vez pelo Comité Científico dos Produtos Cosméticos e dos Produtos Não Alimentares (SCCNFP) no seu parecer SCCNFP/0017/98, devem ser mencionadas segundo a nomenclatura dessa directiva, bem como quaisquer outras fragrâncias alergénicas que venham a ser aditadas à parte 1 do anexo III da Directiva 76/768/CEE em resultado da adaptação do anexo ao progresso técnico.

▼M3

Se forem ulteriormente estabelecidas pelo SCCNFP limites de concentração individuais com base no risco para os ingredientes alergénicos utilizados em perfumaria, a Comissão propõe a adopção desses limites em substituição do limite de 0,01 % acima referido. Essas medidas, que têm por objecto alterar elementos não essenciais do presente regulamento, são aprovadas pelo procedimento de regulamentação com controlo a que se refere o n.º 3 do artigo 12.º.

▼M1

O endereço do sítio internet no qual se poderá obter a lista de ingredientes referida na secção D do anexo VII deve ser indicado na embalagem.

No que respeita a detergentes destinados a utilização nos sectores industrial e institucional, que não sejam disponibilizados ao público em geral, as condições acima referidas não necessitam de ser respeitadas se for fornecida informação equivalente através de fichas técnicas de dados, fichas de dados de segurança ou de outra forma semelhante adequada.

B. **Rotulagem da informação de dosagem**

Nos termos do n.º 4 do artigo 11.º, as seguintes disposições em matéria de rotulagem são aplicáveis às embalagens dos detergentes vendidos ao público em geral. A embalagem de detergentes vendidos ao público em geral para utilização como detergentes para a roupa deve ostentar as seguintes informações:

— As quantidades recomendadas e/ou as instruções de dosagem expressas em mililitros ou gramas, apropriadas à carga normal de uma máquina de lavar, para as categorias de dureza da água macia, média e dura e contendo indicações para um ou dois ciclos de lavagem.

— Para os detergentes para roupa normal, o número de cargas normais de uma máquina de lavar roupa com «sujidade normal» e para os detergentes para roupa delicada, o número de cargas normais de uma máquina de lavar roupa pouco suja que podem ser lavadas com o conteúdo da embalagem utilizando uma água de dureza média, correspondente a 2,5 milimoles de $CaCO_3$/l.

— Se for fornecido um recipiente de medição, este deve ter a indicação do seu conteúdo em mililitros ou gramas, bem como marcações para indicar a dose de detergente adequada para uma carga normal de uma máquina de lavar para as categorias de dureza da água macia, média e dura.

A carga de referência de uma máquina de lavar é de 4,5 kg de roupa seca para os detergentes para roupas normais e de 2,5 kg de roupa seca para os detergentes para roupas delicadas, em conformidade com as definições constantes na Decisão 1999/476/CE da Comissão, de 10 de Junho de 1999, relativa ao estabelecimento de critérios ecológicos para a atribuição do rótulo ecológico aos detergentes para roupa ([2]). Um detergente é considerado detergente para roupas normais salvo no caso de o fabricante referir que se destina a tecidos que necessitam de cuidados especiais, isto é, lavagem a baixas temperaturas, fibras e cores delicadas.

C. **Ficha de informação relativa aos ingredientes**

As seguintes disposições são aplicáveis à lista de ingredientes da ficha de informação mencionada no n.º 3 do artigo 9.º

A ficha de informação indicará a denominação do detergente e do fabricante.

([1]) JO L 66 de 11.3.2003, p. 26.
([2]) JO L 187 de 20.7.1999, p. 52. Decisão com a última redacção que lhe foi dada pela Decisão 2003/200/CE (JO L 76 de 22.3.2003, p. 25).

▼M1

Todos os ingredientes devem ser enumerados, por ordem decrescente de massa, devendo a lista ser subdividida de acordo com as seguintes gamas de percentagem, em massa:

— 10 % e superior,

— igual ou superior a 1 %, mas inferior a 10 %,

— igual ou superior a 0,1 %, mas inferior a 1 %,

— inferior a 0,1 %.

As impurezas não serão consideradas ingredientes.

Por «ingrediente» entende-se qualquer substância química, de origem sintética ou natural, intencionalmente incluída na composição de um detergente. Para efeitos do presente anexo, os perfumes, essências ou corantes devem ser considerados ingredientes individuais e nenhuma das substâncias que contêm devem ser enumeradas, à excepção das fragrâncias alergénicas incluídas na lista de substâncias da parte 1 do anexo III da Directiva 76/768/CEE, se a concentração total da fragrância alergénica no detergente exceder o limite referido na secção A.

Para cada ingrediente, deverá indicar-se a designação química comum ou denominação IUPAC ([1]) e, sempre que possível, a denominação INCI ([2]), o número CAS e a denominação da Farmacopeia Europeia.

D. **Publicação da lista de ingredientes**

Os fabricantes devem publicar num sítio internet a ficha de informação relativa aos ingredientes acima referida, com excepção do seguinte:

— a informação relativa a gamas de percentagem em massa não é exigida,

— os números CAS não são exigidos,

— a designação dos ingredientes deve ser indicada de acordo com a nomenclatura INCI ou, se não for possível, com a Farmacopeia Europeia. Se nenhuma das denominações estiver disponível, deve ser utilizada a designação química comum ou a denominação IUPAC. Quando se tratar de perfume, deve ser utilizada a palavra «*parfum*», e, quando se tratar de um corante, deve ser utilizada a palavra «*colorant*». Os perfumes, as essências ou os corantes devem ser considerados ingredientes individuais e nenhuma das substâncias que contêm deve ser enumerada, à excepção das fragrâncias alergénicas incluídas na lista de substâncias da parte 1 do anexo III da Directiva 76/768/CEE, se a concentração total da fragrância alergénica no detergente exceder o limite referido na secção A.

O acesso ao sítio internet não deve ser submetido a quaisquer restrições ou condições e o respectivo conteúdo deve ser constantemente actualizado. O sítio internet deve conter uma ligação para o sítio internet Pharmacos da Comissão ou para qualquer outro sítio internet que disponha de tabelas de correspondência entre as denominações INCI, a Farmacopeia Europeia e os números CAS.

Esta obrigação não se aplica aos detergentes industriais ou institucionais nem aos tensoactivos para detergentes industriais ou institucionais relativamente aos quais exista uma ficha técnica ou uma ficha de segurança.

([1]) União Internacional de Química Pura e Aplicada.

([2]) *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients* (Nomenclatura Internacional dos Produtos Cosméticos).

▼B

ANEXO VIII

MÉTODOS DE ENSAIO E MÉTODOS ANALÍTICOS

Os seguintes métodos de ensaio e métodos analíticos são aplicáveis aos procedimentos de controlo usados pelos Estados-Membros para os detergentes colocados no mercado:

1. **Método de referência (teste de confirmação)**

1.1. *Definição*

Este método descreve um modelo de laboratório da lama activada + decantador secundário concebido para simular uma unidade municipal de tratamento de efluentes. As condições descritas foram retiradas das directivas anteriores ao presente Regulamento. Poderão aplicar-se a este método de ensaio condições operacionais melhoradas de acordo com o estado da técnica, tal como previsto na norma EN ISO 11733.

1.2. *Equipamento necessário para a medição*

O método de medição tem por base o emprego de uma instalação de lama activada, esquematizada na figura 1 e representada de modo mais pormenorizado na figura 2. O equipamento é composto por um recipiente A, destinado a armazenar as águas residuais sintéticas, uma bomba doseadora B, uma cuba de arejamento C, um decantador D, uma bomba de ar comprimido E para reciclar a lama activada e um recipiente F destinado a recolher o efluente tratado.

Os recipientes A e F devem ser em vidro ou em matéria plástica apropriada e ter uma capacidade de, pelo menos, vinte e quatro litros. A bomba B deve assegurar uma alimentação regular do efluente sintético à cuba de arejamento, a qual, no decurso do funcionamento normal, deve conter três litros de mistura. Um vidro poroso G destinado à ventilação é suspenso na cuba C no cimo do cone interior desta cuba. A quantidade de ar insuflado pelo dispositivo de ventilação deve ser controlada por um rotâmetro H.

1.3. *Efluente sintético*

Para efectuar este ensaio, utiliza-se um efluente sintético. Dissolver, por litro de água da torneira:

— 160 mg de peptona;

— 110 mg de extracto de carne;

— 30 mg de ureia CO $(NH_2)_2$;

— 7 mg de cloreto de sódio (NaCl);

— 4 mg de cloreto de cálcio ($CaCl_2.2H_2O$);

— 2 mg de sulfato de magnésio ($MgSO_4.7H_2O$);

— 28 mg de monohidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4);

— e 10 ± 1 mg do tensoactivo.

O efluente sintético é preparado todos os dias.

1.4. *Preparação das amostras*

Os tensoactivos não formulados podem ser experimentados tal como se apresentam. O conteúdo activo do tensoactivo deve ser determinado para preparar o efluente sintético (1.3).

1.5. *Funcionamento da instalação*

No início, enche-se a cuba de ventilação C e o decantador D com o efluente sintético. O decantador D deve ser fixado a uma altura tal que a cuba de arejamento contenha três litros. A inoculação é feita introduzindo 3 ml de um efluente secundário de boa qualidade, recentemente colhido numa instalação de tratamento de águas residuais, essencialmente domésticas. O efluente deve ser mantido em condições aeróbias durante o período compreendido entre a preparação das amostras e a utilização. Em seguida põe-se em marcha o dispositivo de ventilação G, a bomba de ar comprimido E e a bomba doseadora B. O efluente

▼B

sintético deve passar na cuba de arejamento C ao débito de um litro por hora, o que equivale a um tempo médio de retenção de três horas.

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

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

1.6. *Controlo do equipamento de medição*

O teor de tensoactivo (em mg/l) do efluente sintético é determinado imediatamente antes de ser utilizado.

O teor de tensoactivo (em mg/l) da água residual recolhida durante vinte e quatro horas na cuba F deve ser determinado analiticamente pelo mesmo método, imediatamente após a colheita, caso contrário as amostras deverão ser conservadas, de preferência por congelação. A concentração deve ser determinada a 0,1 mg/l de tensioactivo, aproximadamente.

Para verificar o bom andamento da operação, mede-se pelo menos duas vezes por semana a carência química em oxigénio (CQO) ou em carbono orgânico dissolvido (COD) do efluente filtrado sobre fibra de vidro e acumulado na cuba F e do efluente sintético filtrado que é armazenado na cuba A.

A diminuição de CQO ou de COD deve estabilizar quando a biodegradação diária do tensoactivo for mais ou menos regular, isto é, ao fim do período inicial indicado na figura 3.

O teor em matérias secas minerais da lama activada contida na cuba de arejamento deve ser determinado duas vezes por semana em g/l. Se ultrapassar 2,5 g/l, é necessário eliminar o excesso de lama activada.

O ensaio de biodegradabilidade é efectuado à temperatura ambiente; esta temperatura deve ser estável e mantida entre 19 e 24 °C.

1.7. *Cálculo da biodegradabilidade*

A percentagem de biodegradabilidade do tensoactivo deve ser calculada diariamente a partir do teor em tensoactivo expresso em mg/l do efluente sintético e da água residual correspondente, recolhida na cuba F.

Os valores assim obtidos devem ser representados graficamente como é indicado na figura 3.

A biodegradabilidade do tensoactivo é calculada através da média aritmética dos valores obtidos no decurso dos vinte e um dias seguintes ao período inicial, prazo durante o qual a biodegradação deve ser regular e a instalação deve ter funcionado sem qualquer perturbação. Em caso algum deve a duração do período inicial ultrapassar seis semanas.

Os valores diários da biodegradabilidade devem ser calculados com uma aproximação de 0,1 %, mas o resultado final é arredondado ao número inteiro mais próximo.

Em certos casos, a frequência das colheitas pode ser diminuída, mas, para calcular a média, serão utilizados os resultados de pelo menos catorze colheitas repartidas pelo período de vinte e um dias seguinte ao período inicial.

▼B

2. **Determinação dos tensioactivos aniónicos no ensaio de biodegradabilidade**

2.1. *Princípio*

O método baseia-se no facto de o corante catiónico, que é o azul de metileno, produzir com os tensoactivos aniónicos sais azuis (MBAS) que podem ser extraídos com clorofórmio. A fim de evitar interferências, a extracção é primeiramente efectuada a partir de uma solução alcalina e o extracto é em seguida agitado com uma solução ácida de azul de metileno. A absorvência da fase orgânica separada é medida por fotometria no comprimento de onda de absorção máxima de 650 nm.

2.2. *Reagentes e equipamento*

2.2.1. Solução tampão pH 10

Dissolver 24 g de monohidrogenocarbonato de sódio $NaHCO_3$ para análise e 27 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) para análise em água desionizada e diluir a 1 000 ml.

2.2.2. Solução neutra de azul de metileno

Dissolver 0,35 g de azul de metileno para análise em água desionizada e diluir a 1 000 ml. Preparar a solução pelo menos vinte e quatro horas antes da utilização. A absorvência da fase clorofórmio do ensaio em branco, comparada à do clorofórmio puro, não deve ultrapassar 0,015 para 1 cm de espessura da camada a 650 nm.

2.2.3. Solução ácida de azul de metileno

Dissolver 0,35 g de azul de metileno para análise em 500 ml de água desionizada e misturar com 6,5 ml de H_2SO_4 (d = 1,84 g/ml). Diluir para 1 000 ml com água desionizada. Preparar a solução pelo menos vinte e quatro horas antes da utilização. A absorvência da fase clorofórmio do ensaio em branco, comparada à do clorofórmio puro, não deve ultrapassar 0,015 para 1 cm de espessura da camada a 650 nm.

2.2.4. Clorofórmio (triclorometano) $CHCl_3$ para análise, recentemente destilado

2.2.5. Estermetílico do dodecilbenzeno de ácido sulfónico

2.2.6. Solução de hidróxido de potássio no etanol (KOH 0,1 M)

2.2.7. Etanol puro (C_2H_5OH)

2.2.8. Ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 M)

2.2.9. Solução de fenolftaleína

Dissolver 1 g de fenolftaleína em 50 ml de etanol e adicionar 50 ml de água desionizada agitando continuamente. Eliminar por filtração todo o precipitado obtido.

2.2.10. Ácido clorídrico e metanol: 250 ml de ácido clorídrico concentrado para análise e 750 ml de metanol

2.2.11. Ampola de decantação de 250 ml

2.2.12. Frasco graduado de 50 ml

2.2.13. Frasco graduado de 500 ml

2.2.14. Frasco graduado de 1 000 ml

2.2.15. Balão de fundo redondo com esmerilado em vidro, condensador de refluxo de 250 ml; esferas de vidro para facilitar a ebulição

2.2.16. Medidor de pH

2.2.17. Fotómetro para medidas a 650 nm, com cuvetes de 1 a 5 cm

2.2.18. Papel filtro qualitativo

▼B

2.3. *Método*

As amostras destinadas à análise não devem ser colhidas através duma camada de espuma.

Depois de ter sido cuidadosamente limpa com água, a aparelhagem utilizada para a análise deve ser inteiramente lavada com uma solução de ácido clorídrico e de metanol (2.2.10) e depois com água desionizada antes da utilização.

Filtrar os efluentes de entrada e de saída da instalação com lama activada a examinar imediatamente após a amostragem. Eliminar os primeiros 100 ml dos filtrados.

Colocar um volume medido da amostra, neutralizado se necessário, numa ampola de decantação de 250 ml (2.2.11.). O volume da amostra deve conter entre 20 e 150 µg de MBAS. Para um teor mais baixo em MBAS, pode-se utilizar até 100 ml da amostra. Quando se utiliza menos do que 100 ml, diluir a 100 ml com água desionizada. Adicionar à amostra 10 ml da solução tampão (2.2.1.), 5 ml da solução neutra de azul de metileno (2.2.2.) e 15 ml de clorofórmio (2.2.4.). Agitar a mistura de modo regular e sem excessivo vigor durante um minuto. Depois da separação de fases, deixar passar a camada de clorofórmio numa segunda ampola de decantação contendo 110 ml de água desionizada e 5 ml de solução ácida de azul de metileno (2.2.3). Agitar a mistura durante um minuto. Deixar passar a camada de clorofórmio através de um filtro de algodão hidrófilo previamente lavado e embebido de clorofórmio num frasco graduado (2.2.12).

Extrair três vezes as soluções alcalinas e ácidas, por meio de 10 ml de clorofórmio na altura da segunda e da terceira extracção. Filtrar os extractos combinados de clorofórmio através do mesmo filtro de algodão hidrófilo e diluir à marca no frasco de 50 ml (2.2.12) com o clorofórmio utilizado para tornar a lavar o algodão hidrófilo. Medir a absorvência da solução de clorofórmio com um fotómetro a 650 nm em cuvetes de 1 a 5 cm comparando com a do clorofórmio puro. Fazer um ensaio de dosagem em branco no decurso do método.

2.4. *Curva de aferição*

Preparar uma solução de aferição a partir da substância padrão de estermetílico do dodecilbenzeno de ácido sulfónico (tetrapropileno tipo PM 340) após saponificação no sal de potássio. A MBAS é expressa em dodecilbenzeno sulfonato de sódio (PM 348).

De uma pipeta de pesagem, pesar 400 a 450 mg de estermetílico do dodecilbenzeno de ácido sulfónico (2.2.5.) a 0,1 mg aproximadamente num balão de fundo redondo e adicionar 50 ml de solução de hidróxido de potássio e de etanol (2.2.6.) e algumas bolas de vidro para facilitar a ebulição. Depois de ter instalado o condensador de refluxo, deixar ferver durante uma hora. Após arrefecimento, lavar o condensador e o esmerilado com mais ou menos 30 ml de etanol e adicionar estas lavagens ao conteúdo do balão. Titular a solução com ácido sulfúrico até à descoloração da fenolftaleína. Transferir esta solução para um frasco graduado de 1 000 ml (2.2.14.), diluir até à marca com água desionizada e misturar.

Em seguida, volta-se a diluir uma parte desta solução concentrada do tensioactivo. Retirar 25 ml, transferir para um frasco graduado de 500 ml (2.2.13), diluir até à marca com água desionizada e misturar.

Esta solução padrão contém:

$$\frac{E \times 1,023 \text{ mg MBAS /ml}}{20000}$$

representando E a massa da amostra em mg.

Para estabelecer a curva de aferição, colher respectivamente 1, 2, 4, 6 e 8 ml da solução padrão e diluir cada uma destas colheitas a 100 ml com água desionizada. Proceder em seguida como é indicado no ponto 2.3, incluindo um ensaio de dosagem em branco.

▼B

2.5. *Cálculo dos resultados*

A curva de aferição (2.4) indica a quantidade de tensoactivo aniónico (MBAS) contida na amostra. O teor em MBAS da amostra é indicado por

$$\frac{\text{mg MBAS x 1000}}{\text{V}} = \text{MBAS mg/l}$$

representando: V o volume em ml da amostra utilizada.

Exprimir os resultados em dodecilbenzeno sulfonato de sódio (PM 348).

2.6. *Expressão dos resultados*

Exprimir os resultados em MBAS mg/l aproximado a 0,1 mg.

3. **Determinação dos tensoactivos não-iónicos nas águas dos ensaios de biodegradabilidade**

3.1. *Princípio*

Os tensoactivos são concentrados e isolados por via gasosa. Na amostra utilizada, a quantidade do tensoactivo não-iónico deve ser da ordem de 250-800 µg.

O tensoactivo arrastado é dissolvido em acetato de etilo.

Após a separação das fases e evaporação do solvente, o tensoactivo não-iónico é precipitado numa solução aquosa com o reagente de Dragendorff modificado ($KBiI_4$ + $BaCl_2$ + ácido acético glacial).

O precipitado é filtrado, lavado com o ácido acético glacial e dissolvido numa solução de tartarato de amónio. O bismuto presente na solução é titulado potenciometricamente com uma solução de pirrolidinaditiocarbamato a pH 4-5, utilizando um eléctrodo indicativo de platina polida e um eléctrodo de referência de calomelanos ou de prata/cloreto de prata. O método é aplicável aos tensoactivos não-iónicos que contenham 6-30 agrupamentos de óxido de alquileno.

O resultado da titulação é multiplicado pelo factor empírico 54, de modo a expressar arbitrariamente?? os resultados em nonilfenol condensado com 10 moles de óxido de etileno (NP 10).

3.2. *Reagentes e equipamento*

Os reagentes devem ser preparados em água desionizada.

3.2.1. Acetato de etilo puro, recentemente destilado

3.2.2. Monohidrogenocarbonato de sódio ($NaHCO_3$) para análise

3.2.3. Ácido clorídrico (HCl) diluído (20 ml de ácido clorídrico para análise concentrado diluído para 1 000 ml com água)

3.2.4. Metanol para análise recentemente destilado, conservado num frasco de vidro

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

3.2.6. Agente de precipitação: o agente de precipitação é uma mistura de 2 volumes da solução A e 1 volume da solução B. A mistura é conservada num frasco de vidro castanho e pode ser utilizada até uma semana depois da sua preparação.

3.2.6.1. Solução A

Dissolver 1,7 g de nitrato básico de bismuto para análise ($BiONO_3.H_2O$) em 20 ml de ácido acético glacial e completar com água até 100 ml. Dissolver em seguida 65 g de iodeto de potássio para análise em 200 ml de água. Misturar estas duas soluções num frasco de gargalo estreito com capacidade de 1 000 ml, juntar 200 ml de ácido acético glacial (3.2.7) e completar com água até 1 000 ml.

3.2.6.2. Solução B

Dissolver 290 g de cloreto de bário ($BaCl_2.2H_2O$) para análise em 1 000 ml de água.

▼B

3.2.7. Ácido acético glacial 99-100 % (as concentrações inferiores não convêm).

3.2.8. Solução de tartarato de amónio: misturar 12,4 g de ácido tartárico para análise e 12,4 ml de solução aquosa de amoníaco para análise (d = 0,910 g/ml) e completar até 1 000 ml com água (ou utilizar a quantidade equivalente de tartarato de amónio para análise).

3.2.9. Diluir o amoníaco: diluir 40 ml de solução aquosa de amoníaco para análise (d = 0,910 g/ml) com água até 1 000 ml.

3.2.10. Tampão de acetato: dissolver 40 g de hidróxido de sódio sólido para análise em 500 ml de água num copo e arrefecer. Juntar 120 ml de ácido acético glacial (3.2.7). Misturar bem, esfriar e transferir para um balão aferido com a capacidade de 1 000 ml e ajustar ao traço da aferição com água.

3.2.11. Solução de pirrolidinaditiocarbamato (a seguir denominada «solução de carbato»): dissolver 103 mg de pirrolidinaditiocarbamato sódico ($C_5H_8NNaS_2.2H_2O$) em 500 ml de água aproximadamente, juntar 10 ml de álcool n-amílico para análise e 0,5 g de $NaHCO_3$ para análise e completar com água até 1 000 ml.

3.2.12. Solução de sulfato de cobre (para aferimento de 3.2.11.)

SOLUÇÃO CONCENTRADA

Misturar 1 249 g de sulfato de cobre para análise ($CuSO_4.5H_2O$) com 50 ml de ácido sulfúrico 0,5 M e completar com água até 1 000 ml.

SOLUÇÃO PADRÃO

Misturar 50 ml de solução concentrada com 10 ml de H_2SO_4 0,5 M e completar com água até 1 000 ml.

3.2.13. Cloreto de sódio para análise

3.2.14. Aparelho de extracção a gás (ver figura 5)

O diâmetro do disco poroso deve ser idêntico ao diâmetro interno do cilindro.

3.2.15. Ampola de decantação de 250 ml

3.2.16. Agitador magnético com íman de 25-30 mm

3.2.17. Cadinho de Gooch, diâmetro da base perfurada = 25 mm, tipo G4

3.2.18. Filtros circulares em fibra de vidro de 27 mm de diâmetro; diâmetro das fibras: 0,53-1,5 µm (da versão inglesa consta de 0,3-1,5)

3.2.19. Dois frascos de gargalo estreito vazios com alongas e aro de borracha, de 500 ml e 250 ml respectivamente

3.2.20. Potenciómetro registador equipado de um eléctrodo indicador de platina polido e de um eléctrodo de referência de calomelanos ou prata/cloreto de prata que permita uma escala de medida de 250 mV, e com bureta automática com capacidade de 20-25 ml, ou dispositivo manual

3.3. *Método*

3.3.1. Concentração e separação do tensioactivo

Filtrar a amostra aquosa através de um papel filtro qualitativo. Eliminar os primeiros 100 ml do filtrado.

Colocar no aparelho de extracção, previamente lavado com acetato de etilo, uma quantidade medida da amostra, por forma a ter entre 250 e 800 µg de tensoactivo não-iónico.

A fim de melhorar a separação, juntar 100 g de cloreto de sódio e 5 g de monohidrogenocarbonato de sódio.

Se o volume da amostra ultrapassar os 500 ml, juntar estes sais sob forma sólida no aparelho de extracção e dissolvê-los fazendo passar azoto ou ar no aparelho.

Se se utilizar uma amostra de volume mais reduzido, dissolver os sais em 400 ml de água, e depois juntá-los no aparelho de extracção.

Juntar água até que o nível atinja a torneira superior.

▼B

Juntar com cuidado 100 ml de acetato de etilo na superfície da face aquosa.

Encher o frasco lavador da entrada de gás (azoto ou ar) a dois terços com acetato de etilo.

Fazer passar no aparelho um débito de gás de 30-60 l/h; o uso de um rotâmetro é recomendado. A taxa de arejamento deve ser progressivamente aumentada no início. O consumo de gás será regulado de tal forma que as fases fiquem bem separadas, de modo a limitar ao mínimo a mistura das fases e da solução de acetato de etilo na água. Cortar a entrada de gás ao fim de cinco minutos.

Se o volume da fase orgânica diminuir mais de 20 % por dissolução na água, repetir-se-á a operação diminuindo o consumo de gás.

Deitar a fase orgânica numa ampola de decantação. Tornar a deitar no aparelho de extracção a água proveniente da fase aquosa que se encontrava na ampola de decantação (não deve haver mais do que alguns ml). Filtrar a fase de acetato de etilo através de um papel filtro qualitativo seco, num copo de 250 ml.

Deitar de novo 100 ml de acetato de etilo no aparelho de extracção e fazer passar azoto ou ar durante 5 minutos. Trasfegar a fase orgânica para a ampola de decantação utilizada para a primeira separação, eliminar a fase aquosa e fazer passar a fase orgânica através do mesmo filtro. Lavar a ampola de decantação e o filtro, com cerca de 20 l de acetato de etilo.

Evaporar o extracto de acetato de etilo até à dessecação completa em banho-maria («sorbonne»). Dirigir uma ligeira corrente de ar sobre a superfície da solução para acelerar a evaporação.

3.3.2. Precipitação e filtração

Dissolver o resíduo seco referido no ponto 3.3.1 em 5 ml de metanol, juntar 40 ml de água e 0,5 ml de HCl diluído (3.2.3) e agitar a mistura com um agitador magnético.

Juntar a esta solução 30 ml de precipitante (3.2.6) com uma proveta graduada. O precipitado forma-se por agitação. Depois de ter agitado durante dez minutos, deixar repousar a mistura durante pelo menos cinco minutos.

Filtrar a mistura num cadinho filtrante de Gooch, cuja base é coberta por um filtro em fibra de vidro. Lavar depois o filtro sob baixa depressão com cerca de 2 ml de ácido acético glacial. Em seguida, lavar bem o copo, o magnete e o cadinho com ácido acético glacial (cerca de 40-50 ml). Não é necessário transferir quantitativamente sobre o filtro o precipitado que adere às paredes do copo, porque a solução do precipitado destinada à titulação é deitada de novo no copo de precipitação, sendo o precipitado restante dissolvido em seguida.

3.3.3. Dissolução do precipitado

Dissolver o precipitado no cadinho filtrante por adição a quente (cerca de 80 °C) da solução de tartarato de amónio (3.2.8) em três fracções de 10 ml. Deixar cada fracção repousar durante alguns minutos no cadinho antes de a filtrar para o frasco.

Deitar o conteúdo do frasco filtrante no copo utilizado para a precipitação. Lavar as paredes do copo com 20 ml de solução de tartarato para dissolver o resto do precipitado.

Lavar cuidadosamente o cadinho, a alonga e o frasco filtrante com 150--200 ml de água e deitar a água de limpeza no copo utilizado para a precipitação.

3.3.4. Titulação

Agitar a solução com um agitador magnético (3.2.16), juntar algumas gotas de púrpura de bromocresol (3.2.5) e juntar a solução aquosa de amoníaco (3.2.9) até à obtenção de uma coloração violeta (a solução é inicialmente ligeiramente ácida, devido ao resíduo do ácido acético utilizado na limpeza).

Juntar em seguida 10 ml de tampão de acetato (3.2.10), mergulhar os eléctrodos na solução e titular potenciometricamente com a solução de

▼B

carbato padrão (3.2.11), mantendo a extremidade da bureta imersa na solução.

A velocidade da titulação não pode ultrapassar 2 ml/minuto.

O ponto de equivalência é a intersecção das tangentes às duas partes da curva do potencial.

Constatar-se-á na ocasião que a inflexão da curva do potencial se aplana, o que se pode remediar limpando cuidadosamente o eléctrodo de platina (por polimento com papel abrasivo).

3.3.5. Contraprova da pureza dos reagentes

Simultaneamente, proceder a um ensaio em branco seguindo todo o método com 5 ml de metanol e 40 ml de água conforme às instruções definidas no ponto 3.3.2. O ensaio em branco deve ser inferior a 1 ml, caso contrário a pureza dos reagentes (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10), e, nomeadamente, o seu teor em metais pesados, será suspeita e será necessário substituí-los. Será tido em consideração o ensaio em branco no cálculo dos resultados.

3.3.6. Controlo do factor da «solução de carbato»

Calcular diariamente o factor respeitante à solução de carbato antes da utilização. Para o efeito, titular 10 ml da solução padrão de sulfato de cobre (3.2.12) com a solução de carbato depois da adição de 100 ml de água e de 10 ml de tampão de acetato (3.2.10). Se a quantidade utilizada for igual a a ml, o factor f obtém-se da seguinte forma:

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

e todos os resultados da titulação são multiplicados por este factor.

3.4. *Cálculo dos resultados*

Cada tensoactivo não-iónico tem o seu próprio factor em função da sua composição, nomeadamente do comprimento da cadeia de óxido de alqueno. As concentrações de tensoactivos não-iónicos são expressas em relação a uma substância de referência — um nonilfenol com 10 unidades de óxido de etileno (NP 10) — para o qual o factor de conversão é igual a 0,054.

A quantidade de tensoactivo presente nas amostras é expressa como mg de NP 10 graças a este factor, da seguinte forma:

$0{,}054 \times f \times (b–c)$ = mg de tensoactivo não-iónico expresso em mg de equivalente NP 10

representando:

b = o volume da solução de carbato utilizado para a amostra (ml),

c = o volume da solução de carbato utilizado para o ensaio em branco (ml),

f = o factor da solução de carbato.

3.5. *Expressão dos resultados*

Exprimir os resultados em mg/l sob forma de equivalente NP 10 com aproximação a 0,1 mg.

4. **Tratamento preliminar dos tensoactivos aniónicos a examinar**

4.1. *Notas preliminares*

4.1.1. Tratamento das amostras

O tratamento dos tensoactivos aniónicos e dos detergentes previamente à determinação da biodegradabilidade primária pelo teste de confirmação é o seguinte:

Produtos	Tratamento
Tensioactivos aniónicos	Nenhum

▼B

Produtos	Tratamento
Detergentes	Extracção alcoólica seguida de separação por troca de iões e de eluição fraccional a partir do permutador de aniões

O objectivo da extracção alcoólica é eliminar dos produtos comercializados os compostos insolúveis e inorgânicos, que podem, eventualmente, perturbar o ensaio de biodegradabilidade.

4.1.2. Processo de permuta de iões

É necessário, para a exactidão dos ensaios de biodegradabilidade, isolar e separar os tensoactivos aniónicos do sabão e dos tensoactivos não-iónicos e catiónicos.

Este resultado é obtido mediante a aplicação duma técnica de permuta de iões utilizando uma resina macroporosa permutadora de aniões e os agentes de eluição adequados permitindo a eluição fraccionada. O sabão e os tensoactivos aniónicos e não-iónicos são assim isolados numa única operação.

4.1.3. Controlo analítico

Após a homogeneização, o teor em tensoactivos aniónicos do detergente sintético é determinado segundo o método de análise à MBAS. O teor em sabão é determinado de acordo com um método adequado.

Esta análise dos produtos é necessária para o cálculo das quantidades exigidas para a preparação das fracções destinadas aos ensaios de biodegradabilidade.

Uma extracção quantitativa não é necessária; todavia extrair-se-á pelo menos 80 % dos tensoactivos aniónicos. Habitualmente, obtém-se 90 % ou mais.

4.2. *Princípio*

A partir de uma amostra homogénea (pós, pastas e líquidos dessecados), obtém-se um extracto pelo etanol que contém os tensoactivos, o sabão e outros componentes solúveis no álcool da amostra sintética de detergente.

O extracto pelo etanol evapora-se e dissolve-se numa mistura isopropanol/água; faz-se passar a solução assim obtida através de um dispositivo misto permuta de catiões fortemente ácida/permuta de aniões macroporoso, levado à temperatura de 50 °C. Esta temperatura é necessária para impedir a precipitação dos ácidos gordos em meio ácido.

Os tensoactivos não-iónicos permanecem no efluente.

Os ácidos gordos do sabão são separados por eluição com etanol contendo dióxido de carbono. Obtém-se então os tensoactivos aniónicos sob forma de sais de amónio por eluição com uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio numa mistura isopropanol/água. Estes sais de amónio são utilizados para o teste de biodegradabilidade.

Os tensoactivos catiónicos, susceptíveis de perturbarem o ensaio de biodegradabilidade e o procedimento analítico, são eliminados pelo permutador de catiões colocado em cima do permutador de aniões.

4.3. *Produtos químicos e equipamento*

4.3.1. Água desionizada

4.3.2. Etanol, 95 % (v/v) C_2H_5OH (desnaturante admitido: metiletilcetona ou metanol)

4.3.3. Mistura isopropanol/água (50/50 v/v):

— 50 partes de isopropanol, $CH_3CHOH.CH_3$, e

— 50 partes de água (4.3.1)

4.3.4. Solução de dióxido de carbono no etanol (mais ou menos 0,1 % de CO_2): por meio de um tubo de transferência provido de um disco em vidro poroso incorporado, deixar mergulhar o dióxido de carbono (CO_2)

▼B

através do etanol (4.3.2.) durante dez minutos. A solução deve ser preparada extemporaneamente.

4.3.5. Solução de monohidrogenocarbonato de amónio (60/40 v/v): 0,3 M de NH_4HCO_3 em 1 000 ml de uma mistura isopropanol/água constituída de 60 partes de isopropanol e de 40 partes de água (4.3.1.)

4.3.6. Permutador de catiões (KAT) fortemente ácido, resistente ao álcool (50--100 mesh)

4.3.7. Permutador de aniões (AAT), macroporoso, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) ou equivalente

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

4.3.9. Balão de fundo redondo de 2 000 ml com esmerilado cónico e condensador de refluxo

4.3.10. Cadinho filtrante de 90 mm de diâmetro (que possa ser aquecido) para filtros em papel

4.3.11. Frasco de vácuo de 2 000 ml

4.3.12. Colunas de permutadores com câmara de aquecimento e torneira: tubo interior de 60 mm de diâmetro e de 450 mm de altura (figura 4)

4.3.13. Banho-maria

4.3.14. Estufa de secagem em vazio

4.3.15. Termóstato

4.3.16. Evaporador rotativo

4.4. *Extracção e separação dos tensioactivos aniónicos*

4.4.1. Preparação do extracto

A quantidade de tensoactivos necessária para o ensaio de biodegradabilidade é aproximadamente 50 g MBAS.

Normalmente, a quantidade de produto a extrair não ultrapassa 1 000 g; contudo, pode ser necessário extrair quantidades suplementares da amostra. Por razões práticas, a quantidade de produto utilizado será na maior parte das vezes limitada a 5 000 g aquando da preparação dos extractos para o ensaio de biodegradabilidade.

A experiência demonstrou que uma série de extracções limitadas é preferível a uma única extracção de uma grande quantidade de produto. No que diz respeito aos permutadores, as quantidades especificadas são concebidas para uma capacidade de 600 a 700 mmol de tensoactivos e de sabão.

4.4.2. Isolamento dos componentes solúveis no álcool

Juntar 250 g do detergente a analisar a 1 250 ml de etanol e levar a mistura até à ebulição, depois submetê-la ao refluxo durante uma hora, agitando. Filtrar a solução alcoólica quente num cadinho filtrante de poros largos, levado à temperatura de 50 °C, e filtrar rapidamente. Lavar o frasco e o cadinho filtrante com cerca de 200 ml de etanol quente. Recolher o filtrado e a lavagem do filtro num frasco a vácuo.

Quando os produtos a analisar são pastas ou líquidos, assegurar-se de que a amostra não contém mais de 55 g de tensoactivos aniónicos e de 35 g de sabão. Evaporar esta amostra pesada até à dessecação completa. Dissolver o resíduo em 2 000 ml de etanol e proceder como indicado acima. No caso de pós de fraca densidade aparente (< 300 g/l), é recomendado aumentar a proporção de etanol na relação 20:1.

Evaporar o filtrado de etanol até à dessecação completa, de preferência por meio de um evaporador rotativo. Repetir a operação se for necessária uma maior quantidade de extracto. Dissolver o resíduo em 5 000 ml de uma mistura isopropanol/água.

4.4.3. Preparação das colunas permutadoras de iões

COLUNA PERMUTADORA DE CATIÕES

Colocar 600 ml de resina permutadora de catiões (4.3.6.) num copo de 3 000 ml e cobrir juntando 2 000 ml de ácido clorídrico (4.3.8.). Deixar repousar durante pelo menos duas horas agitando de tempos a tempos.

▼B

Decantar o ácido e transferir a resina para a coluna (4.3.12.) por meio de água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro desionizado como camada de suporte dos permutadores.

Lavar a coluna com a água desionizada a um débito de 10-30 ml/min, até que o produto de eluição esteja isento de cloro.

Arrastar a água com 2 000 ml de uma mistura isopropanol/água (4.3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está pronta para utilização.

COLUNA PERMUTADORA DE ANIÕES

Colocar 600 ml de resina permutadora de aniões (4.3.7.) num copo de 3 000 ml e cobrir juntando 2 000 ml de água desionizada.

Deixar a resina inchar durante pelo menos duas horas.

Transferir a resina para a coluna com a água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro.

Lavar a coluna com uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio 0,3 M (4.3.5) até que esteja isenta de cloreto, o que requer cerca de 5 000 ml de solução. Lavar em seguida com 2 000 ml de água desionizada. Arrastar a água com 2 000 ml de uma mistura isopropanol/água (4.3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está agora sob forma OH e pronta para utilização.

4.4.4. Processo de permuta de iões

Montar as colunas de permutadores por forma a que a coluna de permutadores de catiões se encontre em cima da coluna de permutadores de aniões.

Levar as colunas à temperatura de 50 °C por meio de um termóstato.

Aquecer 5 000 ml da solução obtida no ponto 4.4.2. até 60 °C e passar a solução através do grupo de permutadores a um débito de 20 ml/min. Lavar as colunas com 1 000 ml de uma mistura quente de isopropanol/-água (4.3.3.).

Para obter os tensoactivos aniónicos sintéticos (MBAS), desmontar a coluna KAT. Eluir os ácidos gordos do sabão da coluna KAT por meio de 5 000 ml de uma solução de etanol/CO2 a 50.º C (4.3.4). Rejeitar o eluído.

Eluir em seguida os MBAS da coluna AAT por meio de 5 000 ml de solução de monohidrogenocarbonato de amónio (4.3.5.). Evaporar o eluído até à dessecação sobre um banho de vapor ou num evaporador rotativo.

Os resíduos contêm os MBAS (sob forma de sal de amónio) e, eventualmente, os produtos aniónicos não tensoactivos que não prejudicam o ensaio de biodegradabilidade. Juntar água desionizada até à obtenção de um volume determinado e dosear o teor em MBAS numa fracção aliquota. A solução é utilizada como solução padrão dos detergentes sintéticos aniónicos para o ensaio de biodegradabilidade. A solução deve ser mantida a uma temperatura inferior a 5 °C.

4.4.5. Regeneração das resinas permutadoras de iões

O permutador de catiões deita-se fora depois da utilização.

Regenera-se a resina permutadora de aniões fazendo passar na coluna uma quantidade suplementar de uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio (4.3.5.) a um débito de cerca de 10 ml/min. até que o eluído esteja isento de tensoactivos aniónicos (ensaio com azul de metileno).

Lavar em seguida o permutador de aniões com uma mistura de 2 000 ml de isopropanol/água (4.3.3). O permutador de aniões pode ser de novo utilizado.

▼B

5. **Tratamento preliminar dos tensoactivos não-iónicos a examinar**

5.1. *Notas preliminares*

5.1.1. Tratamento das amostras

O tratamento prévio dos tensoactivos não-iónicos e dos detergentes sujeitos à determinação da biodegradabilidade primária pelo teste de confirmação é o seguinte:

Produtos	Tratamento
Tensoactivos não-iónicos	Nenhum
Detergentes	Extracção alcoólica seguida de separação por troca de iões e de eluição fraccional a partir do permutador de aniões

O objectivo da extracção alcoólica é eliminar dos produtos comercializados os compostos insolúveis e inorgânicos, que podem, eventualmente, perturbar o ensaio de biodegradabilidade

5.1.2. Processo de permuta de iões

É necessário, para a exactidão dos ensaios de biodegradabilidade, isolar e separar os tensoactivos não-iónicos do sabão e dos tensioactivos aniónicos e catiónicos.

Este resultado é obtido mediante a aplicação duma técnica de permuta de iões utilizando uma resina macroporosa permutadora de aniões e os agentes de eluição adequados à eluição fraccionada. O sabão e os tensoactivos aniónicos e não-iónicos são assim isolados numa única operação.

5.1.3. Controlo analítico

Após a homogeneização, determina-se o teor de tensoactivos aniónicos e não-iónicos do detergente segundo o método de análise de MBAS e de BiAS. O teor em sabão é determinado de acordo com um método adequado.

Esta análise do produto é necessária para o cálculo das quantidades exigidas para a preparação das fracções destinadas aos ensaios de biodegradabilidade.

Uma extracção quantitativa não é necessária; contudo, extrair-se-á pelo menos 80 % dos tensioactivos não-iónicos. Habitualmente, obtém-se 90 % ou mais.

5.2. *Princípio*

A partir de uma amostra homogénea (pós, pastas e líquidos dessecados), obtém-se um extracto pelo etanol que contém os tensoactivos, o sabão e outros componentes solúveis no álcool da amostra de detergente.

O extracto pelo etanol evapora-se e dissolve-se numa mistura isopropanol/água; faz-se passar a solução assim obtida através de um dispositivo misto permuta de catiões fortemente ácida/permuta de aniões macroporoso, levado à temperatura de 50 °C. Esta temperatura é necessária para impedir a precipitação dos ácidos gordos em meio ácido. Os tensoactivos não-iónicos são extraídos do efluente por evaporação.

Os tensoactivos catiónicos susceptíveis de perturbar o ensaio de biodegradabilidade e o método analítico são eliminados pelo permutador de catiões colocado por cima do permutador de aniões.

5.3. *Produtos químicos e equipamento*

5.3.1. Água desionizada

5.3.2. Etanol, 95 % (v/v) C_2H_5OH (desnaturante admitido: metiletilcetona ou metanol)

5.3.3. Mistura isopropanol/água (50/50 v/v):

— 50 partes de isopropanol, $CH_3CHOH.CH_3$, e

▼B

— 50 partes de água (5,3.1)

5.3.4. Solução de monohidrogenocarbonato de amónio (60/40 v/v):

0,3 M de NH_4HCO_3 em 1 000 ml de uma mistura isopropanol/água constituída de 60 partes de isopropanol e de 40 partes de água (5.3.1.)

5.3.5. Permutador de catiões (KAT) fortemente ácido, resistente ao álcool (50-100 mesh)

5.3.6. Permutador de aniões (AAT), macroporoso, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) ou equivalente

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

5.3.8. Balão de fundo redondo de 2 000 ml com esmerilado cónico e condensador de refluxo

5.3.9. Cadinho filtrante de 90 mm de diâmetro (que possa ser aquecido) para filtros em papel

5.3.10. Frasco de vácuo de 2 000 ml

5.3.11. Colunas de permutadores com câmara de aquecimento e torneira: tubo interior de 60 mm de diâmetro e de 450 mm de altura (figura 4)

5.3.12. Banho-maria

5.3.13. Estufa de secagem em vazio

5.3.14. Termóstato

5.3.15. Evaporador rotativo

5.4. *Preparação do extracto e separação dos agentes não-iónicos*

5.4.1. Preparação do extracto

A quantidade de tensoactivos necessária para o ensaio de biodegradabilidade é de cerca de 25 g de BiAS.

Aquando da preparação dos extractos para os ensaios de biodegradabilidade, a quantidade de produto utilizada será limitada a 2 000 g no máximo. Deste modo, pode ser necessário recomeçar a operação várias vezes a fim de obter uma quantidade suficiente para o ensaio de biodegradabilidade.

A experiência demonstrou que uma série de extracções limitadas é preferível a uma única extracção de uma grande quantidade de produto.

5.4.2. Isolamento dos componentes solúveis no álcool

Juntar 250 g do detergente sintético a analisar a 1 250 ml de etanol e levar a mistura até à ebulição, submetendo-se, em seguida, ao refluxo durante uma hora, agitando. Filtrar a solução alcoólica quente num cadinho filtrante de poros largos, levado à temperatura de 50.º C, e filtrar rapidamente. Lavar o frasco e o cadinho filtrante com cerca de 200 ml de etanol quente. Recolher o filtrado e a lavagem do filtro num frasco a vácuo.

Quando os produtos a analisar são pastas ou líquidos, assegurar-se de que a amostra não contém mais de 25 g de tensoactivos aniónicos e de 35 g de sabão. Evaporar esta amostra pesada até à dessecação completa. Dissolver o resíduo em 500 ml de etanol e proceder como indicado acima. No caso de pós de fraca densidade aparente (< 300 g/l), é recomendado aumentar a proporção de etanol na relação 20:1.

Evaporar o filtrado de etanol até à dessecação completa, de preferência por meio de um evaporador rotativo. Repetir a operação se for necessária uma maior quantidade de extracto. Dissolver o resíduo em 5 000 ml de uma mistura isopropanol/água.

5.4.3. Preparação das colunas permutadoras de iões

COLUNA PERMUTADORA DE CATIÕES

Colocar 600 ml de resina permutadora de catiões (5.3.5.) num copo de 3 000 ml e cobrir juntando 2 000 ml de ácido clorídrico (5.3.7.). Deixar repousar durante pelo menos duas horas, agitando de tempos a tempos.

Decantar o ácido e transferir a resina para a coluna (5.3.2011.) por meio de água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro.

▼B

Lavar a coluna com a água desionizada a um débito de 10-30 ml/min, até que o produto de eluição esteja isento de cloro.

Arrastar a água com 2 000 ml de uma mistura isopropanol/água (5,3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está pronta para utilização.

COLUNA PERMUTADORA DE ANIÕES

Colocar 600 ml de resina permutadora de aniões (5.3.6) num recipiente e cobri-la na totalidade juntando 2 000 ml de água desionizada. Deixar a resina inchar durante pelo menos duas horas. Transferir a resina para a coluna com a água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro.

Lavar a coluna com uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio 0,3 M (5,30,4) até que esteja isenta de cloreto, o que requer cerca de 5 000 ml de solução. Lavar em seguida com 2 000 ml de água desionizada.

Arrastar a água com 2 000ml de uma mistura isopropanol/água (5.3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está agora sob forma OH e pronta para utilização.

5.4.4. Processo de permuta de aniões

Montar as colunas de permutadores por forma a que a coluna de permutadores de catiões se encontre em cima da coluna de permutadores de aniões. Levar as colunas à temperatura de 50 °C por meio de um termóstato. Aquecer 5 000 ml da solução obtida no ponto 5.4.2. até 60 °C e passar a solução através do grupo de permutadores a um débito de 20 ml/min. Lavar as colunas com 1 000 ml de uma mistura quente de isopropanol/água (5.3.3.).

Para obter os tensoactivos não-iónicos, recolher o eluido e a lavagem do filtro fazendo evaporá-los até à dessecação completa, de preferência por meio de um evaporador rotativo. O resíduo contém o BiAS. Juntar água desionizada até à obtenção de um volume determinado e dosear o teor em BiAS, na aliquota. A solução é utilizada como solução fundamental dos tensoactivos não-iónicos para o ensaio de biodegradabilidade. A solução deve ser mantida a uma temperatura inferior a 5 °C.

5.4.5. Regeneração das resinas permutadoras de iões

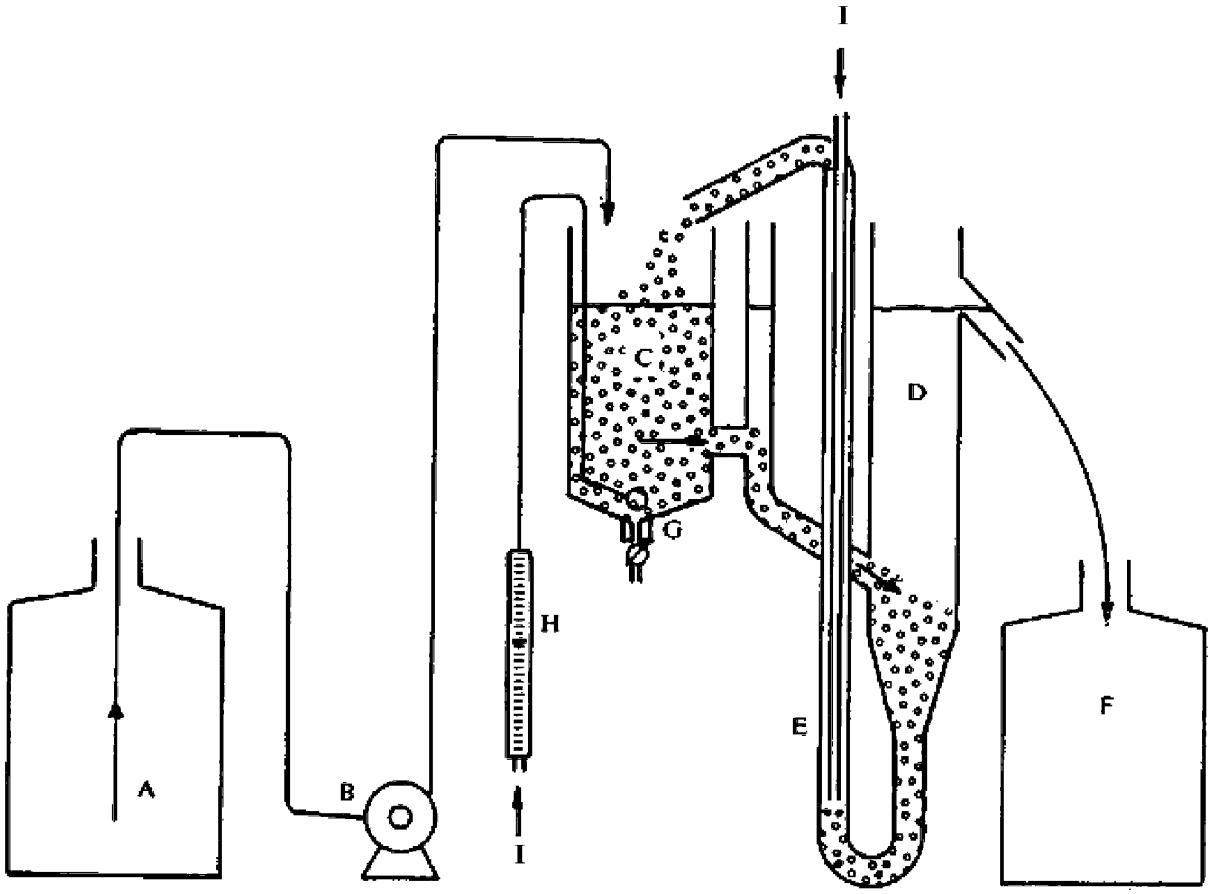
O permutador de catiões deita-se fora depois da utilização.

Regenera-se a resina permutadora de aniões, fazendo passar na coluna cerca de 5 000-6 000 ml de uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio (5.3.4) a um débito de cerca de 10 ml/min até que o eluido esteja isento de tensoactivos aniónicos (ensaio com azul de metileno). Lavar em seguida o permutador de aniões com uma mistura de 2 000 ml de isopropanol/água (5.3.3). O permutador de aniões pode ser de novo utilizado.

▼B

Figura 1

Instalação de lama activada: panorâmica



A. Recipiente de armazenagem

B. Bomba doseadora

C. Cuba de arejamento (capacidade de três litros)

D. Decantador

E. Bomba de ar comprimido

F. Recipiente de recolha

G. Arejador (vidro poroso)

H. Rotâmetro para o ar

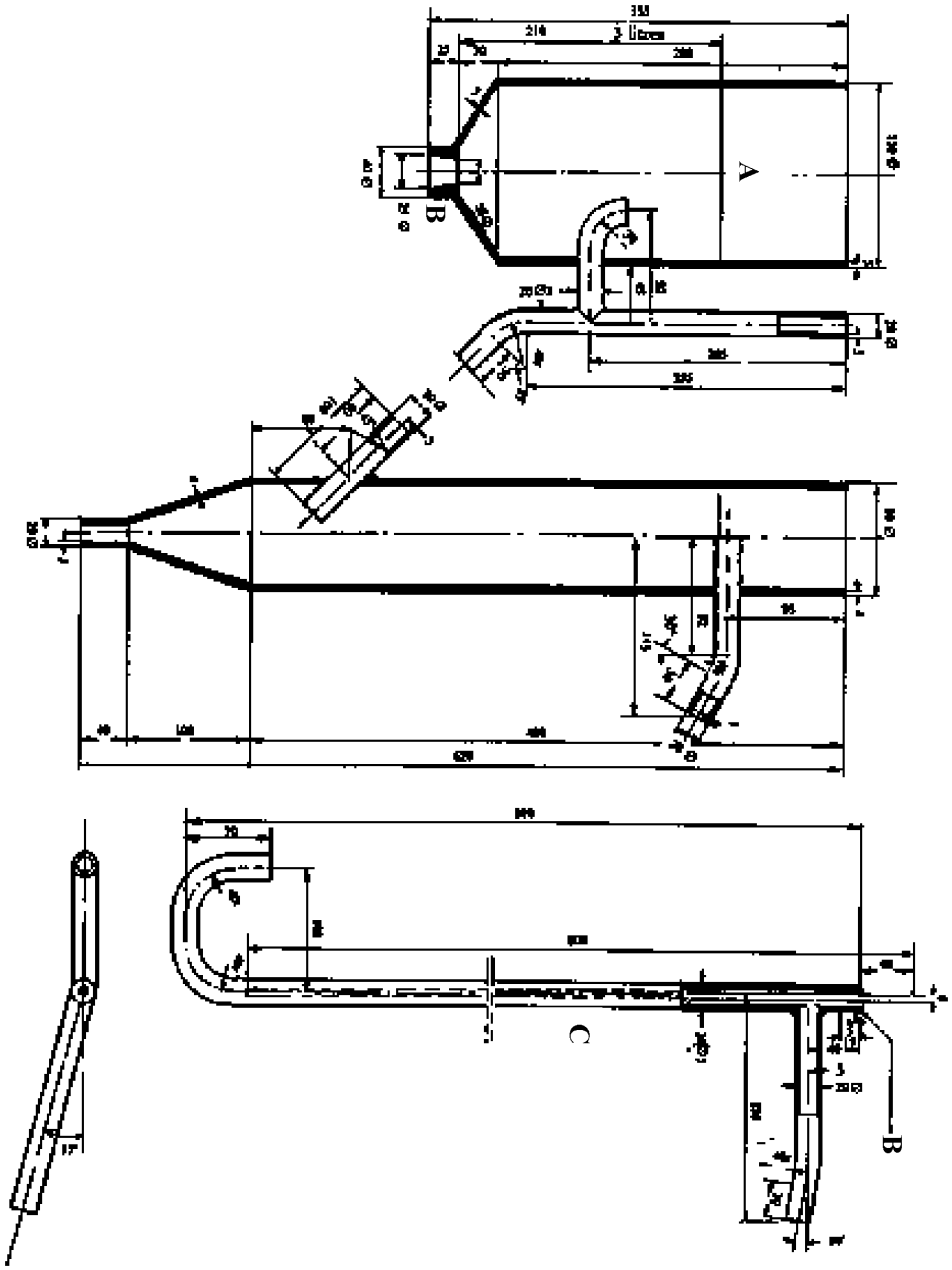
I. Ar

▼B

Figura 2

Instalação de lama activada: pormenor

(dimensões em milímetros)



A. Nível do líquido

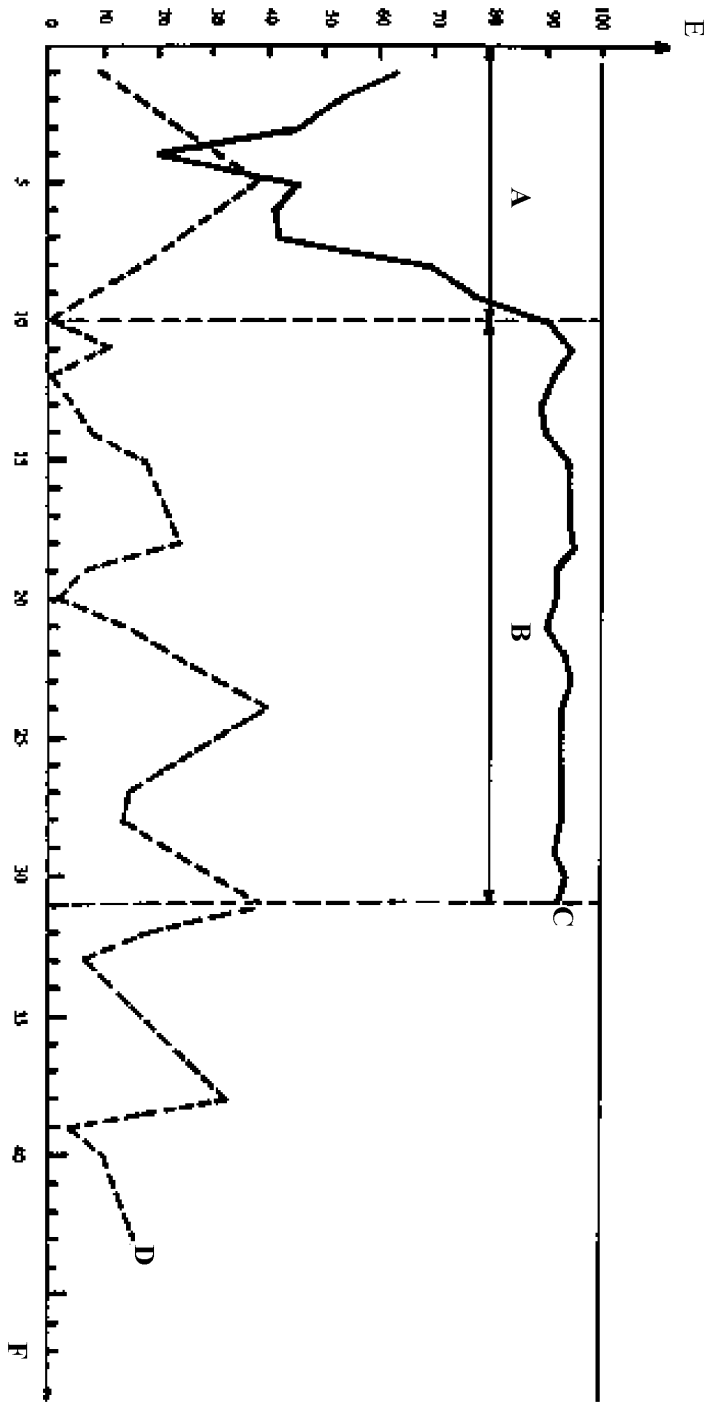
B. PVC rígido

C. Vidro ou matéria plástica resistente à água (PVC rígido)

▼B

Figura 3

Cálculo de biodegradabilidade — Teste de confirmação



A. Período inicial

B. Período utilizado para o cálculo (vinte e um dias)

C. Tensoactivo rapidamente biodegradável

D. Tensoactivo dificilmente biodegradável

E. Biodegradabilidade (%)

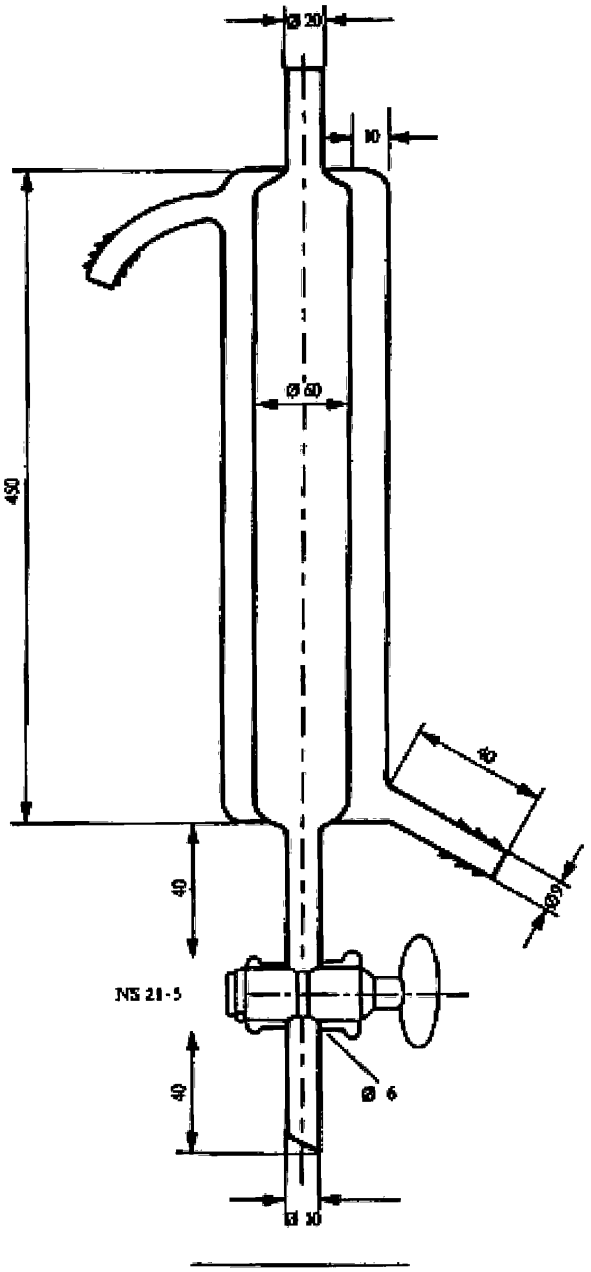
F. Tempo (dias)

▼B

Figura 4

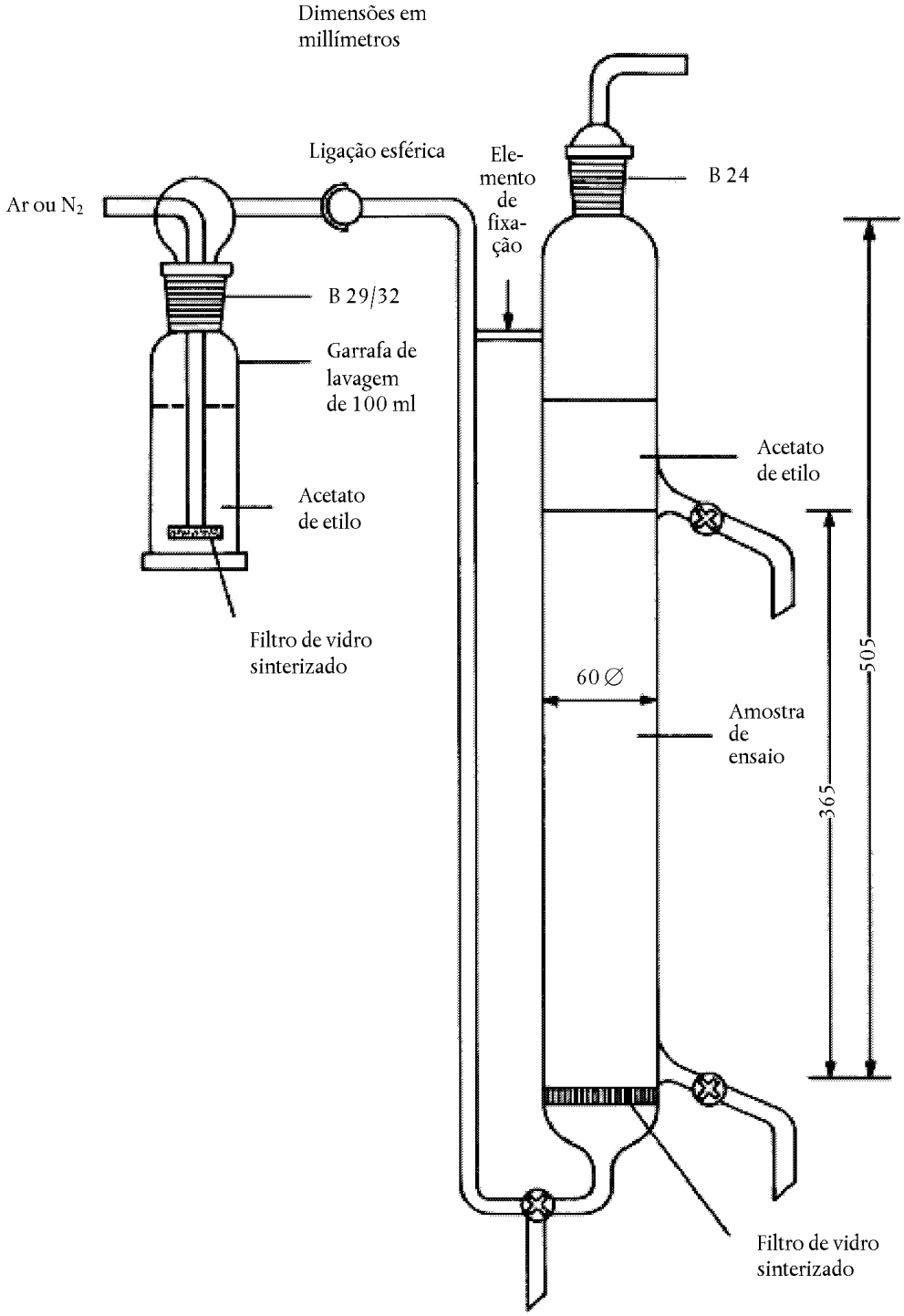
Coluna permutadora com câmara de aquecimento

(dimensões em milímetros)



▼B

Figura 5

Equipamento de dessorção (gas stripping)

(dimensões em milímetros)