

380L0779

Nº L 229/30

Jornal Oficial das Comunidades Europeias

30. 8. 80

DIRECTIVA DO CONSELHO**de 15 de Julho de 1980****relativa a valores-limite e a valores-guia de qualidade do ar para o dióxido de enxofre e as partículas em suspensão**

(80/779/CEE)

O CONSELHO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia e, nomeadamente, os seus artigos 100º e 235º,

Tendo em conta a proposta da Comissão,

Tendo em conta o parecer do Parlamento Europeu (1),

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social (2),

Considerando que os programas de acção das Comunidades Europeias em matéria de ambiente de 1973 (3) e de 1977 (4) prevêem uma acção prioritária contra o dióxido de enxofre e as partículas em suspensão devido à sua toxicidade e ao estado dos conhecimentos respeitantes aos seus efeitos sobre a saúde do homem e sobre o ambiente;

Considerando que uma disparidade entre as disposições já aplicáveis ou em preparação nos diferentes Estados-membros no que diz respeito ao dióxido de enxofre e às partículas em suspensão no ar pode criar condições de concorrência desiguais e ter, por esse facto, uma incidência directa no funcionamento do mercado comum; que convém, pois, proceder neste domínio à aproximação das legislações prevista no artigo 100º do Tratado;

Considerando que uma das tarefas essenciais da Comunidade Económica Europeia consiste na promoção de um desenvolvimento harmonioso das actividades económicas em toda a Comunidade e de uma expansão contínua e equilibrada, missões que não se podem conceber sem uma luta contra as poluições e perturbações, nem sem a melhoria da qualidade de vida e da protecção do ambiente; que não tendo sido previstos no Tratado os poderes de acção necessários para o efeito, é conveniente recorrer ao artigo 235º do Tratado;

Considerando que, para proteger nomeadamente a saúde do homem, é conveniente fixar para estes dois poluentes valores-limite a não ultrapassar no território dos Estados-

membros durante períodos determinados e que estes valores têm por fundamento os resultados dos trabalhos realizados no âmbito da Organização Mundial de Saúde, nomeadamente nas relações de dose/efeito estabelecidas para o dióxido de enxofre e as partículas em suspensão considerados simultaneamente;

Considerando que, apesar das medidas tomadas, existe o risco de estes valores-limite de não poderem ser respeitados em certas zonas e que, portanto, os Estados-membros devem poder beneficiar de derrogações limitadas no tempo, desde que apresentem à Comissão planos de melhoria progressiva da qualidade do ar nessas zonas;

Considerando que convém igualmente fixar valores-guia destinados a servir para a prevenção a longo prazo em matéria de saúde e de protecção do ambiente e a servir como pontos de referência para o estabelecimento de regimes específicos nas zonas que os Estados-membros determinarem;

Considerando que as medidas tomadas por força desta directiva devem ser economicamente realizáveis e compatíveis com um desenvolvimento equilibrado;

Considerando que é conveniente estabelecer uma fiscalização adequada da qualidade do ar e nomeadamente do respeito dos valores-limite; que os Estados-membros são obrigados, por conseguinte, a instalar estações de medida destinadas a fornecer os dados necessários para a aplicação da Directiva;

Considerando que, uma vez que existem nos Estados-membros métodos de amostragem e de análise diferentes, é conveniente permitir, sob certas condições, a utilização de métodos de amostragem e de medida diferentes dos métodos de referência previstos na Directiva;

Considerando que, pelo facto de certos Estados-membros utilizarem métodos de amostragem e de análise especiais que não são fáceis de correlacionar com os métodos de referência, é necessário que a directiva especifique os valores-limite diferentes que devem ser respeitados quando estes métodos forem utilizados; que convém que os Estados-membros em causa efectuem igualmente, numa série

(1) JO nº C 83 de 4. 4. 1977, p. 44.

(2) JO nº C 204 de 30. 8. 1976, p. 34.

(3) JO nº C 112 de 20. 12. 1973, p. 1.

(4) JO nº C 139 de 13. 6. 1977, p. 1.

de estações representativas, medidas paralelas utilizando métodos de referência além dos seus próprios métodos de medida; que a Comissão deve apresentar novas propostas, tendo em conta estas medidas paralelas e a necessidade de evitar disposições discriminatórias;

Considerando que o desenvolvimento posterior de métodos de referência de amostragem e de análise que constam da presente directiva pode ser desejável à luz do progresso técnico e científico realizado na matéria; que convém, para facilitar a realização dos trabalhos necessários para o efeito, prever um processo que estabeleça uma cooperação estreita entre os Estados-membros e a Comissão no âmbito do Comité para a Adaptação ao Progresso Técnico e Científico,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA:

Artigo 1º

A presente directiva tem por objectivo fixar valores-limite (Anexo I) e valores-guia (Anexo II) para o dióxido de enxofre e as partículas em suspensão na atmosfera, bem como fixar as suas condições de aplicação a fim de melhorar:

- a protecção da saúde do homem,
- a protecção do ambiente.

Artigo 2º

1. Por «valores-limite» entende-se:

- as concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão consideradas simultaneamente em conformidade com o quadro A do Anexo I bem como
- as concentrações de partículas em suspensão consideradas separadamente em conformidade com o quadro B do Anexo I,

a não ultrapassar no conjunto do território dos Estados-membros durante períodos determinados e nas condições fixadas nos artigos seguintes, tendo em vista proteger nomeadamente a saúde do homem.

2. Por «valores-guia» entende-se as concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão que constam do Anexo II consideradas durante períodos determinados e destinadas a servir:

- para a prevenção, a longo prazo, em matéria de saúde e de protecção do ambiente,
- como pontos de referência para o estabelecimento de regimes específicos nas zonas que os Estados-membros determinarem.

Artigo 3º

1. Os Estados-membros tomarão as medidas adequadas para que, a partir de 1 de Abril de 1983, as concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão na atmosfera não sejam superiores aos valores-limite que constam do Anexo I, sem prejuízo das disposições seguintes.

2. No caso em que um Estado-membro considere que, apesar das medidas tomadas, há o risco de as concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão na atmosfera ultrapassarem, depois de 1 de Abril de 1983, em certas zonas, os valores-limite que constam do Anexo I, informará desse facto a Comissão antes de 1 de Outubro de 1982.

Comunicará simultaneamente à Comissão os planos destinados a melhorar progressivamente a qualidade do ar nessas zonas. Esses planos, estabelecidos a partir de informações pertinentes sobre a natureza, a origem e a evolução da poluição, descreverão em especial as medidas tomadas ou a tomar, bem como os procedimentos realizados ou a realizar pelo Estado-membro. Estas medidas e procedimentos devem ter por efeito, reduzir nessas zonas, as concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão na atmosfera para valores inferiores ou iguais aos valores-limite que constam do Anexo I, no mais curto prazo e, o mais tardar, antes de 1 de Abril de 1993.

Artigo 4º

1. Nas zonas em relação às quais o Estado-membro em causa considere que é necessário limitar ou evitar um aumento previsível da poluição pelo dióxido de enxofre e as partículas em suspensão na sequência de desenvolvimentos, nomeadamente urbanos ou industriais, esse Estado-membro fixará, tomando como ponto de referência os valores-guia que constam do Anexo II, valores que devem ser inferiores aos valores-limite do Anexo I.

2. Em relação às zonas do seu território que um Estado-membro considere que devem ser objecto de uma protecção especial do ambiente, o Estado-membro em causa fixará valores que são geralmente inferiores aos valores-guia do Anexo II.

3. Os Estados-membros informarão a Comissão dos valores, dos prazos e dos calendários que fixaram para as zonas referidas nos n.ºs 1 e 2 bem como eventuais medidas adequadas que tenham tomado.

Artigo 5º

Além das disposições referidas no n.º 1 do artigo 3º e no n.º 1 do artigo 4º, os Estados-membros, preocupados em tomar precauções suplementares para assegurar a protecção da saúde e do ambiente, esforçar-se-ão por se aproximar dos valores-guia do Anexo II nos locais em que as concentrações medidas forem mais elevadas do que esses valores.

Artigo 6º

Os Estados-membros instalarão estações de medida destinadas a fornecer os dados necessários à aplicação da presente directiva, nomeadamente nas zonas em que os valores-limite referidos no n.º 1 do artigo 3º sejam susceptíveis de serem aproximados ou ultrapassados, bem como nas zonas referidas no n.º 2 do artigo 3º; as estações devem estar localizadas nos sítios em que se presume que a poluição é mais elevada e em que as concentrações medidas sejam representativas das condições locais.

Artigo 7º

1. A partir da entrada em vigor da presente directiva, os Estados-membros informarão a Comissão, o mais tardar seis meses após o termo (fixado em 31 de Março) do período anual de referência, dos casos em que os valores-limite referidos no Anexo I tenham sido ultrapassados e das concentrações obtidas.

2. Comunicarão igualmente à Comissão, o mais tardar um ano após o termo do período anual de referência, as razões pelas quais esses valores foram ultrapassados assim como as medidas que tomaram para evitar que tal se repita.

3. Além disso, os Estados-membros comunicarão à Comissão, a pedido desta, informações respeitantes às concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão nas zonas que tenham designado por força dos n.ºs 1 e 2 do artigo 4º.

Artigo 8º

A Comissão publicará anualmente um relatório de síntese sobre a aplicação da presente Directiva.

Artigo 9º

A aplicação das medidas tomadas por força da presente directiva não deve conduzir a uma deterioração sensível da qualidade do ar nos locais em que o nível de poluição pelo dióxido de enxofre e pelas partículas em suspensão, verificado no momento do início da aplicação da presente Directiva, seja fraco em relação aos valores-limite referidos no Anexo I.

Artigo 10º

1. Para efeitos da aplicação da presente directiva, os Estados-membros utilizarão, quer os métodos de referência de amostragem e de análise mencionados no Anexo III, quer qualquer outro método de amostragem e de análise em relação ao qual demonstrem à Comissão, com intervalos regulares:

— que assegura uma correlação satisfatória dos resultados com os resultados obtidos pelo método de referência,

— ou que medidas efectuadas em paralelo com o método de referência numa série de estações representativas, escolhidas em conformidade com as condições previstas no artigo 6º, mostrem uma relação razoavelmente estável entre os resultados obtidos utilizando este método e os resultados obtidos utilizando o método de referência.

2. Sem prejuízo das disposições da presente directiva, um Estado-membro pode igualmente utilizar, enquanto aguarda a decisão do Conselho sobre as propostas da Comissão referidas no n.º 4, os métodos de amostragem e de análise definidos no Anexo IV bem como os valores ligados a esses métodos e definidos igualmente no Anexo IV em vez dos valores-limite definidos no Anexo I.

3. O Estado-membro que decidir fazer uso do disposto do n.º 2 deve contudo efectuar medidas em paralelo numa série de estações de medida representativas, escolhidas em conformidade com as condições previstas no artigo 6º, a fim de verificar o rigor correspondente entre os valores-limite definidos no Anexo IV e no Anexo I. Os resultados destas medidas paralelas, incluindo em especial os casos em que os valores-limite definidos no Anexo I foram ultrapassados bem como as concentrações registadas serão transmitidos regularmente à Comissão pelo menos duas vezes por ano, para serem inseridos no relatório anual previsto no artigo 8º.

4. A Comissão, no termo de um período de cinco anos, mas no sexto ano seguinte ao termo do prazo de vinte e quatro meses referido no n.º 1 do artigo 15º, submeterá ao Conselho um relatório sobre os resultados das medidas paralelas efectuadas por força do n.º 3 e, tendo em conta nomeadamente estes resultados e a necessidade de evitar disposições discriminatórias, submeterá propostas relativas ao n.º 2 e ao Anexo IV. A Comissão indicará no seu relatório previsto no artigo 8º, se verificou a existência de casos em que tenham sido ultrapassados repetida e significativamente os valores-limite do Anexo I.

5. A Comissão efectuará, em locais seleccionados nos Estados-membros e em colaboração com estes últimos, estudos sobre a amostragem e a análise, por um lado, do dióxido de enxofre e, por outro lado, dos fumos negros e das partículas em suspensão. Estes estudos destinar-se-ão nomeadamente a favorecer a harmonização dos métodos de amostragem e de análise destes poluentes.

Artigo 11º

1. Quando os Estados-membros fixarem nas regiões fronteiriças valores para as concentrações de dióxido de enxofre e de partículas em suspensão na atmosfera, em conformidade com os n.ºs 1 e 2 do artigo 4º, consultar-se-ão previamente. A Comissão pode assistir a estas consultas.

2. Quando os valores-limite constantes do Anexo I ou os valores referidos nos n.ºs 1 e 2 do artigo 4º, desde que estes

últimos valores tenham sido objecto de consultas em conformidade com o n.º 1, forem ultrapassados ou quando existir o risco de serem ultrapassados em consequência de uma poluição sensível que tenha origem ou possa ter origem num outro Estado-membro, os Estados-membros em causa consultar-se-ão com o objectivo de sanar a situação. A Comissão pode assistir a estas consultas.

Artigo 12.º

O procedimento dos artigos 13.º e 14.º que tem por objectivo adaptar a presente directiva ao progresso técnico, refere-se ao desenvolvimento posterior de métodos de referência de amostragem e de análise referidos no Anexo III. Esta adaptação não deve ter por efeito modificar directa ou indirectamente os valores efectivos de concentração que constam dos Anexos I e II.

Artigo 13.º

1. Será instituído, para efeitos do artigo 12.º, um comité para a adaptação ao progresso científico e técnico da presente directiva, a seguir denominado «Comité» que será composto pelos representantes dos Estados-membros e presidido por um representante da Comissão.

2. O Comité estabelecerá o seu regulamento interno.

Artigo 14.º

1. No caso em que for feita referência ao procedimento definido no presente artigo, o Comité será convocado pelo seu presidente, quer por sua própria iniciativa, quer a pedido do representante de um Estado-membro.

2. O representante da Comissão submete ao Comité um projecto das medidas a tomar. O Comité emite o seu parecer sobre este projecto num prazo que o presidente pode fixar em função da urgência do problema em causa. Pronuncia-se por maioria de 41 votos, sendo atribuída aos votos dos Estados-membros a ponderação prevista no n.º 2 do

artigo 148.º do Tratado. O presidente não toma parte na votação.

3. A Comissão adoptará as medidas projectadas quando estiverem em conformidade com o parecer do Comité.

Se as medidas projectadas não estiverem em conformidade com o parecer do Comité ou na ausência de parecer, a Comissão submeterá sem demora ao Conselho uma proposta relativa às medidas a tomar. O Conselho delibera por maioria qualificada.

Se decorrido o prazo de três meses a contar da data em que o assunto foi submetido à apreciação do Conselho este não tiver deliberado, as medidas propostas serão adoptadas pela Comissão.

Artigo 15.º

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

2. Os Estados-membros velarão por que sejam comunicados à Comissão os textos das disposições de direito nacional que adoptem no domínio regulado pela presente Directiva.

Artigo 16.º

Os Estados-membros são destinatários da presente Directiva.

Feito em Bruxelas em 15 de Julho de 1980.

Pelo Conselho

O Presidente

J. SANTER

ANEXO I

VALORES-LIMITE PARA O DIÓXIDO DE ENXOFRE E AS PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO

(Medidos pelo método dos fumos negros)

QUADRO A

Valores-limite para o dióxido de enxofre expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e valores associados para as partículas em suspensão [medidos pelo método dos fumos negros ⁽¹⁾] expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Período considerado	Valor-limite para o dióxido de enxofre	Valor associado para as partículas em suspensão
Ano	80 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o ano)	> 40 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o ano)
	120 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o ano)	\leq 40 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o ano)
Inverno (1 de Outubro – 31 de Março)	130 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o Inverno)	> 60 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o Inverno)
	180 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o Inverno)	\leq 60 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o Inverno)
Ano (composto por unidades de períodos de medidas de 24 horas)	250 ⁽²⁾ (percentil 98 de todos os valores médios diários obtidos durante o ano)	> 150 (percentil 98 de todos os valores médios diários obtidos durante o ano)
	350 ⁽²⁾ (percentil 98 de todos os valores médios diários obtidos durante o ano)	\leq 150 (percentil 98 de todos os valores médios diários obtidos durante o ano)

(1) Os resultados das medidas de fumos negros efectuadas segundo o método «OCDE» foram convertidos em unidades gravimétricas, de acordo com o descrito pela Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Económico (OCDE) (ver Anexo III).

(2) Os Estados-membros devem tomar todas as medidas adequadas para que este valor não seja ultrapassado durante mais de três dias consecutivos. Além disso os Estados-membros devem esforçar-se por evitar e reduzir os casos em que este valor seja ultrapassado.

QUADRO B

**Valores-limite para as partículas em suspensão
[medidos pelo método dos fumos negros⁽¹⁾] expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Período considerado	Valor-limite para as partículas em suspensão
Ano	80 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o ano)
Inverno (1 de Outubro – 31 de Março)	130 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o Inverno)
Ano (composto por unidades de períodos de medidas de 24 horas)	250 ⁽²⁾ (percentil 98 de todos os valores médios diários obtidos durante o ano)

(1) Os resultados das medidas de fumos negros efectuadas segundo o método «OCDE» foram convertidos em unidades gravimétricas, de acordo com o descrito pela Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Económico (OCDE) (ver Anexo III).

(2) Os Estados-membros devem tomar todas as medidas adequadas para que esse valor não seja ultrapassado durante mais de três dias consecutivos. Além disso, os Estados-membros devem esforçar-se por evitar e reduzir os casos em que este valor seja ultrapassado.

ANEXO II

VALORES-GUIA PARA O DIÓXIDO DE ENXOFRE E AS PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO

(medidos pelo método dos fumos negros)

QUADRO A

Valores-guia para o dióxido de enxofre expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Período considerado	Valor-guia para o dióxido de enxofre
Ano	40 a 60 (média aritmética dos valores médios diários obtidos durante o ano)
24 horas	100 a 150 (valor médio diário)

QUADRO B

Valores-guias para as partículas em suspensão
[medidas pelo método dos fumos negros⁽¹⁾] expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Período considerado	Valor-guia para as partículas em suspensão
Ano	40 a 60 (média aritmética dos valores médios diários obtidos durante o ano)
24 horas	100 a 150 (valor médio diário)

⁽¹⁾ Os resultados das medidas de fumos negros efectuadas segundo o método «OCDE» foram convertidos em unidades gravimétricas, de acordo com o descrito pela Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Económicos (OCDE) (ver anexo III).

ANEXO III**MÉTODOS DE REFERÊNCIA DE AMOSTRAGEM E DE ANÁLISE A UTILIZAR
NO ÂMBITO DA PRESENTE DIRECTIVA****A. DIÓXIDO DE ENXOFRE**

Para a determinação do dióxido de enxofre, o método de referência de amostragem utiliza a aparelhagem descrita na norma internacional ISO-4219, primeira edição de 1979/09/15. A duração da amostragem é normalmente de 24 horas.

O método de referência para a análise é o descrito em detalhe no Anexo V; tem por base o projecto de norma internacional ISO DP-6767, revisão de Fevereiro de 1979: «Qualidade do ar — determinação da concentração em massa do dióxido de enxofre no ar ambiente — método do tetracloromercurato (TCM) pararosanilina». Este método de análise baseia-se no princípio da reacção colorimétrica com a pararosanilina.

B. PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO

Para a determinação dos fumos negros e a sua conversão em unidades gravimétricas, o método normalizado pelo grupo de trabalho da Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Económico (OCDE) sobre os métodos de medida da poluição do ar e as técnicas de inquérito (1964) é considerado como método de referência.

Para os métodos normalizados respectivamente pela ISO e pela OCDE a seguir referidos farão fé as versões linguísticas publicadas por estes organismos assim como as outras versões cuja conformidade com estas versões a Comissão certificar.

ANEXO IV

**VALORES-LIMITE PARA O DIÓXIDO DE ENXOFRE E AS PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO
APLICÁVEIS NO ÂMBITO DO N.º 2 DO ARTIGO 10.º
(MEDIDOS POR UM MÉTODO GRAVIMÉTRICO)**

QUADRO A

Valores-limite para o dióxido de enxofre expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Período considerado	Valor-limite para o dióxido de enxofre
Ano	140 (média aritmética dos valores de 30 minutos obtidos durante o ano)
Ano (composto por unidades de períodos de 30 minutos)	400 (percentil 95 de todos os valores de 30 minutos obtidos durante o ano)

QUADRO B

Valores-limite para as partículas em suspensão (medidos pelo método gravimétrico descrito em ii)
expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Período considerado	Valor-limite para as partículas em suspensão
Ano	150 (média aritmética dos valores médios diários obtidos durante o ano)
Ano (composto por unidades de períodos de medida de 24 horas)	300 (percentil 95 de todos os valores médios diários obtidos durante o ano)

Os métodos de amostragem e de análise aplicáveis no âmbito do n.º 2 do artigo 10.º são:

i) Para o dióxido de enxofre

— O método de amostragem

São utilizadas estações de medida numa rede de pontos de medida do tipo da representada na figura 1 que permitam a recolha de amostras «ao acaso». Em cada ponto da rede são efectuadas pelo menos 13 amostras por ano, entre as 8 e as 16 horas dos dias úteis. As várias amostras são efectuadas em contínuo durante períodos de meia hora, e distribuídas regularmente por todo o ano, por exemplo, do modo seguinte:

No primeiro dia as amostragens efectuam-se nos pontos de medida designados na figura 1 por «a», no segundo dia nos pontos designados por «b», no terceiro dia nos pontos designados por «c» e no quarto dia nos pontos designados por «d». Estas amostragens são repetidas em cada ponto de medida com intervalos de quatro semanas para outros períodos de meia hora escolhidos «ao acaso».

- período de avaliação: 1 ano
- número de pontos de medida: 16 numa rede
- duração de amostragem: meia hora em contínuo, entre as 8 e as 16 h dos dias úteis,
- número de medidas por ponto: pelo menos 13,
- número total de medidas: pelo menos 208.

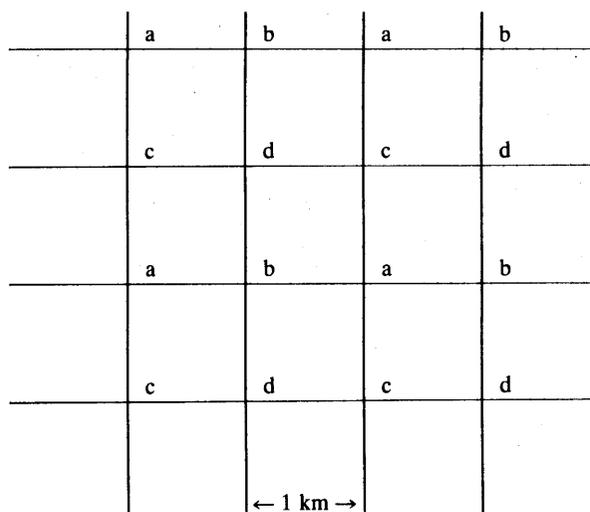


Figura 1

Esquema de amostragens— *O método de análise*

O método de referência do Anexo III. É aplicável o procedimento do n.º 1 do artigo 10.º

ii) **Para as partículas em suspensão**— *O método de amostragem*

1. As partículas em suspensão são recolhidas num filtro, quer de membrana, quer de fibra de vidro.
2. O dispositivo de amostragem consiste em:
 - um filtro,
 - um suporte de filtro,
 - uma bomba,
 - um contador volumétrico de gás.
3. O dispositivo de amostragem não inclui nenhum sistema de fraccionamento das partículas.
4. A duração de uma amostragem é de 24 h.
5. O filtro é protegido contra o depósito directo das partículas por sedimentação e contra a influência directa das condições atmosféricas.
6. Os filtros utilizados têm uma eficiência superior a 99% para as partículas com diâmetro aerodinâmico de 0,3 µm.
7. A velocidade do ar na superfície do filtro está compreendida entre 33 e 55 centímetros por segundo. A redução da velocidade durante o período de amostragem não deve ultrapassar 5 % se se utilizarem filtros de fibra de vidro ou 25 % se se utilizarem filtros de membrana.
8. O número de amostragens realizadas durante o ano é pelo menos 100, distribuídas uniformemente durante este período.

— *O método de análise*

- a) A análise é feita por pesagem.
 1. Os filtros de membrana são acondicionados, antes e depois da amostragem, mantendo-os a uma temperatura constante entre 90 e 100°C durante 2 h e sendo depois colocados num dessecador igualmente durante 2 h antes da pesagem;
 2. Os filtros de fibra de vidro são acondicionados, antes e depois da amostragem, mantendo-os durante 24 h numa atmosfera a 20°C e com 50 % de humidade relativa antes da pesagem.

ANEXO V

MÉTODO DE REFERÊNCIA PARA A ANÁLISE DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Qualidade do ar — Determinação da concentração em massa de dióxido de enxofre no ar ambiente — Método do tetracloromercurato (TCM) e da pararosanilina

1. OBJECTIVO

O presente projecto de norma internacional define um método espectrofotométrico para a determinação da concentração em massa de dióxido de enxofre no ar ambiente. Esta norma inclui um método de amostragem e um método de análise.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O método a seguir descrito permite determinar concentrações de dióxido de enxofre no ar compreendidas entre 7 e 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nota

Se for utilizado para concentrações superiores, pode-se usar alíquotas da solução de amostragem ou amostras de ar menores que as que são especificadas na presente norma. Neste caso, deve-se determinar a eficiência de absorção do sistema para os volumes e as concentrações estudadas.

As interferências devidas aos metais pesados, aos óxidos de azoto, ao ozono e aos compostos de enxofre reduzido (por exemplo ácido sulfídrico e mercaptanos) são eliminadas ou minimizadas. O ácido sulfúrico e os sulfatos não interferem. Não se constatou experimentalmente nenhuma interferência devida ao trióxido de enxofre; é provável que esta substância seja hidratada com formação de ácido sulfúrico na solução absorvente.

3. PRINCÍPIO

Faz-se passar através de uma solução de tetracloromercurato de sódio (TMC) uma amostra de ar de volume conhecido e o dióxido de enxofre presente no ar é absorvido pela formação de um complexo de diclorosulfito-mercurato.

A solução de amostragem é tratada com uma solução de ácido sulfâmico a fim de destruir o anião nitrito formado pelos óxidos de azoto presentes no ar. Em seguida é tratada com soluções de formaldeído e de cloridrato de pararosanilina contendo ácido fosfórico, de modo a obter um pH $1,6 \pm 0,1$.

A pararosanilina, o formaldeído e o anião bissulfito reagem para formar o ácido pararosanilina metilsulfónico, de cor intensa, o qual se comporta como um indicador bicolor ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ ao pH $1,6 \pm 0,1$).

A concentração de dióxido de enxofre é obtida através de uma curva de calibração preparada com base em misturas gasosas apropriadas (ponto 6.3.1). Segundo o tipo de equipamento disponível no laboratório, pode por vezes ser oportuno, para fins de controlo, substituir as misturas gasosas de calibração por soluções de bissulfito de sódio com concentração conhecida. Contudo, este procedimento só deve ser utilizado depois de uma calibração apropriada com um dispositivo de impregnação.

4. REAGENTES

4.1. Todos os reagentes devem ser de pureza analítica.

Salvo indicação em contrário, a água utilizada é água destilada. Deve estar isenta de oxidantes e, de preferência, ter sido bidestilada num aparelho todo em vidro.

4.2. Solução absorvente: 0,04 mol/l de tetracloromercurato de sódio (TCM)

Dissolver em água 10,9 g de cloreto de mercúrio II, 4,7 g de cloreto de sódio e 0,07 g de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e diluir até 1 l.

A solução é estável durante vários meses e deve ser rejeitada se aparecer um precipitado.

Notas

1. A quantidade de EDTA adicionada elimina as interferências possíveis devidas aos metais pesados até 60 µg de ferro III, 10 µg de manganês II, 10 µg de cromo III, 10 µg de cobre II e 22 µg de vanádio V em 10 ml da solução absorvente.
2. A solução é fortemente tóxica e deve ser manipulada como tal. Apresenta-se no Anexo C um método de recuperação do mercúrio após análise. Se a solução absorvente cair na pele deve-se lavar imediatamente com água.

4.3. **Ácido clorídrico, 1 mol/l**

Diluir até um litro 86 ml de ácido clorídrico concentrado HCL (p = 1,19 g/ml).

4.4. **Solução mãe de cloridrato de pararosanilina, 0,2%**

Dissolver 0,2 g de cloridrato de pararosanilina $C_{19}H_{17}N_3HCl$ em 100 ml de ácido clorídrico (ponto 4.3).

Nota

O cloridrato de pararosanilina utilizado na preparação da solução mãe deve ter uma pureza superior a 95 % (ver Anexo D) e a solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (0,1 mol/l) um máximo de absorção a 540 nm. Além disso, a absorvência no ensaio em branco não deve ser superior a 0,10 quando é preparado como se indica no (ponto 6.2).

Os reagentes que não satisfizerem estas exigências devem ser rejeitados ou purificados. Esta purificação pode ser feita por cristalização ou por extracção (ver Anexo D).

4.5. **Ácido fosfórico, 3 mol/l**

Diluir até um litro com água 205 ml de ácido fosfórico concentrado H_3PO_4 (p = 1,69 g/ml).

4.6. **Reagente pararosanilina**

Num balão aferido de 250 ml, deitar com a ajuda de uma pipeta 20 ml da solução mãe de cloridrato de pararosanilina (ponto 4.4) e 25 ml de ácido fosfórico (ponto 4.5) e perfazer o volume com água.

Este reagente é estável durante vários meses se for conservado ao abrigo da luz.

4.7. **Formaldeído, solução de ensaio**

Num balão aferido de um litro, deitar com a ajuda de uma pipeta 5 ml da solução de formaldeído HCHO a 40 % e perfazer o volume com água. A preparar diariamente.

4.8. **Ácido sulfâmico, solução de ensaio a 0,6%**

Dissolver 0,6 g de ácido sulfâmico NH_2SO_3H em 100 ml de água. Esta solução é estável durante alguns dias se estiver protegida do ar.

4.9. **Solução mãe de bissulfito de sódio**

Dissolver 0,3 g de metabissulfito de sódio $Na_2S_2O_3$ em 500 ml de água destilada recentemente fervida e arrefecida (de preferência desarejada). A solução contém de 320 a 400 µg de equivalente de dióxido de enxofre por mililitro. Determina-se a concentração real juntando um excesso de iodo a uma alíquota da solução e titulando com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (ver Anexo B).

A solução é instável.

4.10. **Solução padrão de bissulfito de sódio**

Logo depois da padronização da solução mãe de bissulfito de sódio (ponto 4.9), introduzir com a ajuda de uma pipeta, num balão aferido de 100 ml, 2,0 ml da solução e perfazer o volume com a solução de tetracloromercurato de sódio (ponto 4.2).

Esta solução é estável durante 30 dias se for conservada a 5° C. Se for conservada à temperatura ambiente é estável apenas um dia.

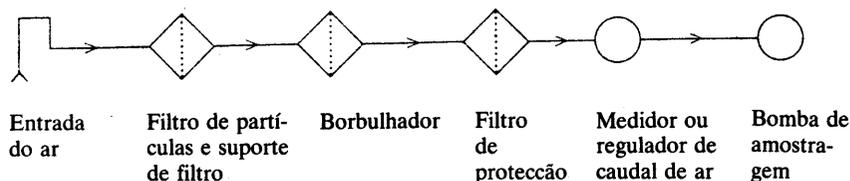
5. EQUIPAMENTO

5.1. Equipamento de amostragem

O equipamento a utilizar para a amostragem é definido na ISO/DIS/4219, qualidade do ar — determinação dos compostos gasosos no ar ambiente — equipamento de amostragem (Figura 1).

Figura 1

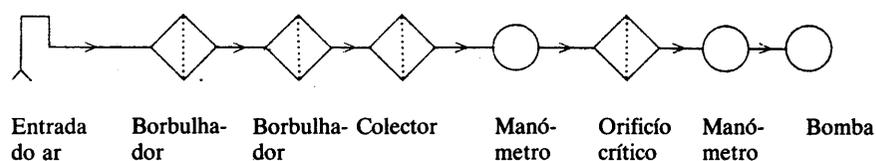
Esquema de um dispositivo de amostragem



Em lugar do medidor de caudal, pode-se utilizar uma agulha hipodérmica como orifício crítico numa caixa termicamente regulada. Neste caso, a bomba deve poder atingir $p_d/p_u \leq 0,5$, sendo p_d e p_u as pressões a jusante e a montante da agulha respectivamente (ponto 5.5).

Apresenta-se o esquema deste dispositivo na figura 2.

Figura 2



5.2. Borbulhador

Os borbulhadores devem ter uma eficiência de absorção de pelo menos 95 % para o dióxido de enxofre. No Anexo A apresentam-se exemplos de borbulhadores apropriados.

A eficiência de absorção varia com a forma do frasco, a dimensão das bolhas do gás e o tempo de contacto com a solução. É possível determinar a eficiência, inserindo na linha um segundo borbulhador montado em série com o primeiro e calculando a razão entre a quantidade de dióxido de enxofre encontrada no primeiro borbulhador e a soma das quantidades de dióxido de enxofre nos dois borbulhadores. Quando se utilizam borbulhadores pequenos nas condições descritas no ponto 6.1, a eficiência de absorção é superior a 98 %.

A utilização de misturas de dióxido de enxofre e de ar para a calibração, como é descrita no ponto 6.3.1, dá automaticamente a eficiência de absorção do sistema.

5.3. Borbulhador de ácido sulfídrico

Tubo de vidro cheio de lã de vidro impregnada de uma solução contendo 0,5 % de sulfato de prata Ag_2SO_4 e 25 % de hidrogenossulfato de potássio $KHSO_4$. Faz-se a impregnação fazendo passar duas vezes a solução através do tubo e secando depois a lã de vidro por aquecimento numa corrente de azoto.

5.4. Frascos para amostras

Frascos em polietileno com capacidade de 100 ml para transportar para o laboratório as soluções de absorção utilizadas.

5.5. Manómetros

Dois manómetros de precisão até 1 000 Pa para medir as pressões quando se utiliza um orifício crítico em lugar de um medidor de caudal.

5.6. **Espectrofotómetro ou colorímetro**

Espectrofotómetro ou colorímetro apropriado para medir a absorvência a cerca de 550 nm. Com um espectrofotómetro, convém utilizar um comprimento de onda de 548 nm. Com um colorímetro, o filtro deve ter a sua transmitência máxima a cerca de 550 nm. Podem surgir problemas com o ensaio a branco quando se utilizam aparelhos de largura de banda superior a 20 nm.

Para a medida da absorvência, utilizar a mesma tina óptica para as amostras e as soluções padrão. Se forem utilizadas várias tinas, devem ser espectrofotometricamente ajustadas.

6. **MODO DE PROCEDER**

6.1. **Amostragem**

Transferir 10 ml da solução de TCM (ponto 4.2) para um borbulhador e colocar este na linha de amostragem (figura 1). Durante a amostragem, proteger a solução absorvente da luz do sol cobrindo o borbulhador com um invólucro apropriado, com uma folha de alumínio, para se evitar a decomposição. A duração e o caudal de aspiração dependem da concentração de dióxido de enxofre no ar.

Com os borbulhadores pequenos, o caudal deve ser 0,5 a 1 litro por minuto. A quantidade mínima de ar aspirada deve ser 25 l.

Para obter melhores resultados, o caudal e a duração de amostragem devem ser escolhidos de modo a atingir-se uma absorção de 0,5–3,0 μg (0,2–1,2 μl a 25 °C e 101,325 k Pa) de dióxido de enxofre por ml de solução absorvente.

Se se suspeitar que o ar contém ácido sulfídrico, este deve ser eliminado num borbulhador adequado (ponto 5.3). Colocar este borbulhador entre o filtro de partículas e o outro borbulhador.

Após a amostragem, determinar o volume de ar amostrado e registar a temperatura e a pressão atmosférica (ponto 7.1, nota). Se a amostra tiver de ser guardada durante mais do que 24h antes de ser analisada, deve-se fazê-lo a 5 °C.

Nota

Se a solução da amostra apresentar um precipitado, é provável que seja devido à reacção de Hg II com um composto de enxofre reduzido. Eliminar o precipitado por filtração ou centrifugação antes da análise.

6.2. **Análise**

As amostras devem repousar durante pelos menos 20 nm após a amostragem para permitir que o ozono captado se decomponha. Transferir depois quantitativamente a solução da amostra para um balão graduado de 25 ml utilizando para a lavagem cerca de 5 ml de água.

Preparar um ensaio a branco, colocando 10 ml da solução absorvente não utilizada (ponto 4.2) num balão graduado de 25 ml, juntar os reagentes como em seguida se descreve, e ler a absorvência por comparação com a água destilada utilizando células de 10 mm. Comparar este valor com o valor obtido com o ensaio em branco aquando da preparação da curva de calibração. Uma diferença superior a 10 % entre estes dois valores indica uma contaminação da água destilada ou dos reagentes ou ainda uma decomposição dos últimos, devendo preparar-se em qualquer dos casos reagentes novos.

Juntar 1 ml da solução de ácido sulfâmico (ponto 4.8) em cada balão e deixar reagir durante 10 nm para destruir o nitrato originado por óxidos de azoto. Depois, por meio de pipetas, medir com precisão 2 ml da solução de formaldeído (ponto 4.7) e 5 ml do reagente pararosanilina (ponto 4.6) e adicionar aos balões. Perfazer o volume com água destilada recentemente fervida e arrefecida e conservar num banho termostatizado a 20 °C. Após 30 a 60 nm, medir a absorvência da amostra e do branco com água destilada na tina de referência.

Não permitir que a solução adquira cor na tina, porque nesse caso pode formar-se uma película corada que se deposita nas paredes.

Nota

Se se adicionar os diferentes reagentes em intervalos de tempo regulares, por exemplo de minuto a minuto, obtém-se uma melhor reprodutibilidade do desenvolvimento das cores.

As soluções com uma absorvência superior à obtida com a mais alta concentração utilizada na calibração podem ser diluídas até seis vezes com o ensaio a branco, de modo a obter uma leitura dentro da escala. Contudo, esta leitura apenas fornece um valor indicativo de cerca de 10 % da verdadeira absorvência.

6.3. **Calibração**

6.3.1. *Calibração com uma mistura de dióxido de enxofre e de ar*

As misturas de dióxido de enxofre e de ar são preparadas em conformidade com a norma ISO/DIS/6349.

Para construir a curva de calibração, que relaciona a absorvância e a concentração de dióxido de enxofre, é indispensável ter pelo menos quatro concentrações diferentes de dióxido de enxofre da forma indicado no ponto 2.

Os processos de amostragem e de análise descritos respectivamente nos pontos 6.1. e 6.2. aplicam-se a cada uma das misturas gasosas. Faz-se a correspondência entre os valores da absorvância e as concentrações de dióxido de enxofre, o que permite estabelecer uma curva de calibração.

6.3.2. *Calibração com a solução de bissulfito de sódio*

Com a ajuda de uma pipeta graduada, medir sucessivamente, para uma série de balões graduados de 25 ml, 0-1, 0-2, 0-3, 0-5 ml da solução padrão de bissulfito de sódio (ponto 4.10.). Adicionar a cada balão uma quantidade de tetracloromercurato de sódio (ponto 4.2.) suficiente para perfazer o volume até cerca de 10 ml. Juntar os reagentes como se indica (ponto 6.2.). Medir as absorvâncias com água destilada na célula de referência. Para uma maior precisão, é necessário utilizar um banho a temperatura constante. A temperatura de calibração não deve diferir mais do que ± 1 °C da temperatura de análise.

Marcar em ordenadas as absorvâncias das soluções e em abcissas os correspondentes microgramas de dióxido de enxofre calculados como se indica no Anexo B.

Obtém-se uma relação linear. Quando se utilizarem células de 10 mm, a intersecção do eixo vertical com a recta que liga os pontos está geralmente dentro dos limites de 0,02 unidades de absorvância da leitura feita com o branco (padrão zero). Calcular o factor de calibração (inverso do coeficiente angular da recta). Este factor de calibração pode ser usado no cálculo dos resultados, desde que não haja alterações significativas da temperatura e do pH. Recomenda-se usar pelo menos uma amostra de controlo por cada série de determinações, de modo a garantir a fiabilidade deste factor.

7. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

7.1. **Cálculo**

Calcular a concentração mássica de dióxido de enxofre através da seguinte fórmula:

$$SO_2 = \frac{f(a_s - a_b)}{V}$$

onde:

SO_2	=	concentração mássica de dióxido de enxofre, em $\mu g/m^3$,
f	=	factor de calibração (ponto 6.3.2.),
a_s	=	absorvância da amostra,
a_b	=	absorvância do branco,
V	=	volume de ar amostrado, em m^3 .

Nota

Se se quiser ter a concentração mássica de dióxido de enxofre nas condições de referência (25 °C, 1 bar), convém substituir o volume de ar amostrado V pelo valor correspondente do volume nas condições de referência V_R :

$$V_R = \frac{298 \cdot V_p}{273 + T}$$

onde:

p	=	pressão barométrica, em bar,
T	=	temperatura da amostra de ar, em C.

7.2. **Limite de detecção**

O limite de detecção do dióxido de enxofre em 10 ml de solução de amostragem de TCM está compreendido entre 0,2 e 1,0 μg (baseado em duas vezes o desvio padrão). Isto corresponde a concentrações mássicas de dióxido de enxofre de 7 a 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,002–0,011 p.p.m.) numa amostra de ar de 30 l (por exemplo 1h de colheita a 0,5 l/mn).

7.3. **Fiabilidade e precisão**

A fiabilidade e a precisão do método ainda não foram calculados com rigor para a variedade de concentrações de dióxido de enxofre, e a sua eficiência absoluta ainda não é conhecida para a grande gama de sistemas de colheita e de controlo possíveis.

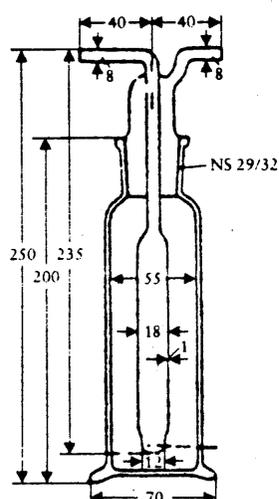
No que respeita à reprodutibilidade, foi estabelecido que para um método com TCM comparável, o desvio padrão relativo era de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para uma concentração de 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1).

8. **Bibliografia**

- (1) H. C. Mckee, R. E. Childers, O. Saenz: Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method). Contrat CPA 70-40, SwRI Project 21-2811. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., Sept. 1971.

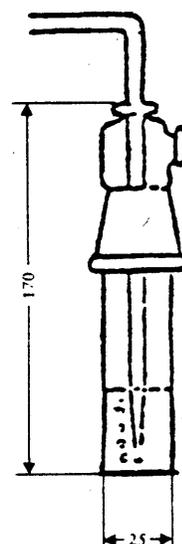
ANEXO A

MODELOS DE BORBULHADORES



Frasco de Muenke

75 ml
4 orifícios, 1 no fundo
 \varnothing 1,5 cada



Borbulhador pequeno

ANEXO B

CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO MÃE DE BISSULFITO DE SÓDIO (ponto 4.9.)

B. 1. Reagentes

B. 1.1. Solução mãe de iodo, 0,05 mol/l

Pesar 12,7 g de iodo I₂, num copo de 250 ml, juntar 40 g de iodeto de potássio KI e 25 ml de água. Agitar até dissolver completamente e transferir quantitativamente a solução para um balão aferido de 1 l. Perfazer o volume com água.

B. 1.2. Solução de ensaio de iodo, aprox. 0,005 mol/l

Diluir 50 ml da solução mãe de iodo (ponto B. 1.1.) em 500 ml de água.

B. 1.3. Solução de amido 0,2 %

Triturar 0,4 g de amido solúvel e 0,002 g de iodeto de mercúrio II Hg I₂ (estabilizante) com um pouco de água e adicionar lentamente a pasta a 200 ml de água em ebulição. Continuar a ebulição até que a solução se torne clara, arrefecer e transferir para um frasco com rolha.

B. 1.4. Solução de tiosulfato de sódio, aprox. 0,1 mol/l

Dissolver 25 g de tiosulfato de sódio Na₂S₂O₃ · 5 H₂O em um litro de água destilada recentemente fervida e juntar 0,1 g de carbonato de sódio. Deixar repousar a solução durante 1 dia antes da calibração.

Para calibrar, pesar 1,5 g de iodato de potássio KIO₃ (padrão primário), seco a 180 °C, num balão aferido de 500 ml e perfazer o volume com água. Num balão de iodo de 500 ml, medir com a ajuda de uma pipeta 50 ml da solução de iodeto. Adicionar 2 g de iodeto de potássio e 10 ml de uma solução de ácido clorídrico diluída de 1 para 10. Fechar o frasco. Após 5 mn, titular com a solução de tiosulfato de sódio até se obter uma cor amarelo-pálido. Juntar 5 ml de amido (ponto B. 1.3.) e concluir a titulação. Calcular a molaridade M da solução de tiosulfato de sódio do seguinte modo:

$$M = \frac{\text{g KIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml de solução de tiosulfato de sódio} \times 35,67}$$

B. 1.5. Solução de tiosulfato de sódio, aprox. 0,01 mol/l

Diluir 50,0 ml de solução de tiosulfato de sódio (ponto B.1.4.) em 500 ml de água e misturar. A solução não é estável e deve ser preparada todos os dias por diluição da solução padrão de tiosulfato de sódio (Ponto B.1.4.)

B. 2. Modo de proceder

Deitar 25 ml de água num balão de 500 ml e, com a ajuda de uma pipeta, medir 50 ml da solução de iodo (ponto B. 1.2.) que se adicionam ao balão (balão A/branco). Com a ajuda de uma pipeta medir 25 ml da solução mãe de bissulfito de sódio (ponto 4.9.) para um segundo balão de 500 ml (balão B/amostra) ao qual se junta, também com uma pipeta, 50 ml de iodo (ponto B. 1.2.). Fechar os balões e deixar reagir durante 5 mn. Com uma bureta contendo a solução de tiosulfato de sódio (ponto B. 1.5.) titular as soluções de cada balão até se obter uma cor amarelo pálido. Juntar 5 ml da solução de amido (ponto B. 1.3.) e continuar a titulação até desaparecer a cor azul. Calcular a concentração de dióxido de enxofre na solução mãe de bissulfito de sódio (ponto 4.9.) do seguinte modo:

$$\text{SO}_2 (\mu\text{g/ml}) = \frac{(A - B) \times M \times K}{V}$$

onde:

A: volume de solução de tiosulfato de sódio (ponto B.1.5.) necessário para a titulação do branco, em ml,

B: volume de solução de tiosulfato de sódio (ponto B.1.5.) necessário para a titulação da amostra, em ml,

M: molaridade da solução de tiosulfato de sódio (= 0,01),

K: micro-equivalente em massa do dióxido de enxofre (32,030),

V: solução mãe de bissulfito de sódio utilizada, em ml.

Obtém-se a concentração de dióxido de enxofre da solução padrão de bissulfito (ponto 4.10.) dividindo o resultado por 50.

ANEXO C

ELIMINAÇÃO DO MERCÚRIO DAS SOLUÇÕES RESIDUAIS

Este anexo descreve um processo de eliminação do mercúrio das soluções residuais resultante da utilização da solução absorvente (ponto 4.2.).

C. 1. **Reagentes**

C. 1.1. Hidróxido de sódio (NaOH), solução de aprox. 400 g/l.

C. 1.2. Peróxido de hidrogénio (H₂O₂), solução comercial aprox. 30%.

C. 1.3. Sulfureto de sódio (Na₂S.9H₂O), comercial.

C. 2. **Modo de operação**

Num recipiente de polietileno com uma capacidade de cerca de 50 l, recolher as soluções residuais cujo teor em mercúrio seja demasiado elevado para serem deitadas no esgoto. Quando o volume recolhido atingir cerca de 40 l, juntar sucessivamente à solução agitada, fazendo borbulhar ar, um volume da solução de hidróxido de sódio (ponto C.1.1.) suficiente para a neutralização e 400 ml em excesso, 100 g de sulfureto de sódio (ponto C.1.3.) e, após 10 mn, lentamente, 400 ml de solução de peróxido de hidrogénio (ponto C.1.2.).

Deixar repousar a mistura durante 24 h, depois aspirar e eliminar o líquido limpo. Transferir o resíduo para um outro recipiente.

ANEXO D

PROPRIEDADES E PURIFICAÇÃO DO CLORIDRATO DE PARAROSANILINA

D. 1. **Ensaio de pureza do reagente**

Diluir 1 ml da solução de PRA (ponto 4.4.) em 100 ml de água destilada. Transferir 5 ml da solução obtida para um balão aferido de 50 ml e adicionar 5 ml de uma solução tampão de ácido acético 0,1 M/acetato de sódio. Perfazer o volume com água e misturar.

Esperar 1 h e depois medir a absorvência da solução num espectrofotómetro a 540 nm numa tina de 10 mm.

Calcular a concentração da pararosanilina (PRA) como se segue:

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{absorvência} \times K}{100 \text{ mg}}$$

onde

K = 21 300.

Se a pureza da pararosanilina for inferior a 95%, o reagente deve ser purificado por um dos métodos descritos nos pontos D.2. e D.3.

D. 2. Purificação por extracção

Numa ampola de decantação de 250 ml, misturar 100 ml de butanol e 100 ml de HCl 1 M. Pesar 0,1 g de cloridrato de pararosanilina (PRA) para um copo. Juntar 50 ml da mistura ácida e deixar em repouso durante vários minutos. Transferir 50 ml da mistura butanol/HCl para uma ampola de decantação de 125 ml. Transferir a solução ácida contendo o corante para uma ampola e fazer a extracção. A impureza violeta passará para a fase orgânica. Transferir a fase inferior (aquosa) para uma outra ampola de decantação e adicionar fracções de 20 ml de butanol. Geralmente, isto é suficiente para retirar a grande parte da impureza violeta que interfere no branco. Se o violeta persistir na fase butanol após cinco extracções, rejeitar este lote de corante.

Após a última extracção, filtrar a fase aquosa através de um tampão de algodão para um balão aferido de 50 ml e perfazer o volume com o HCl 1 M. Esta solução mãe de reagente será vermelho-amarelado.

Nota

Alguns lotes de butanol contêm oxidantes que consomem dióxido de enxofre. Verificar agitando 20 ml de butanol com 5 ml de uma solução de iodeto de potássio a 15%. Se aparecer uma cor amarela na fase alcóolica, redestilar o butanol com óxido de prata.

D. 3. Purificação por recristalização

Dissolver 1 g de cloridrato de pararosanilina em 250 ml de ácido clorídrico 2,5 M. Deixar repousar a solução 2 h à temperatura ambiente. Após filtração, a pararosanilina é precipitada por adição de um ligeiro excesso de solução de hidróxido de sódio 2,5 M.

Recolher o precipitado num funil de filtração com porosidade 3. O filtrado deve ser incolor. Lavar o precipitado com água destilada a fim de eliminar o excesso de hidróxido de sódio e o cloreto de sódio formado.

Dissolver o precipitado em 70 ml de metanol em ebulição, depois adicionar 300 ml de água a 80°C. Deixar a solução repousar à temperatura ambiente. A pararosanilina precipita de novo lentamente. O rendimento da recristalização é cerca de 64%. A pararosanilina escurece entre 200 e 205 C e decompõe-se a 285 C.

Bibliografia

H. G. C. King and U. G. Pruden: «The determination of sulphur dioxide with rosaniline dyes». Analyst 94, 43-48 (1969).