

**REGULAMENTO (CE) N.º 625/2003 DA COMISSÃO
de 2 de Abril de 2003**

que altera o Regulamento (CE) n.º 1623/2000 que fixa, no respeitante aos mecanismos de mercado, as regras de execução do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 do Conselho que estabelece a organização comum do mercado vitivinícola

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Europeia,

Tendo em conta o Regulamento (CE) n.º 1493/1999 do Conselho, de 17 de Maio de 1999, que estabelece a organização comum do mercado vitivinícola ⁽¹⁾, com a última redacção que lhe foi dada pelo Regulamento (CE) n.º 2585/2001 ⁽²⁾, e, nomeadamente, os seus artigos 26.º, 33.º e 36.º,

Considerando o seguinte:

- (1) O capítulo I do título I do Regulamento (CE) n.º 1623/2000 da Comissão ⁽³⁾, com a última redacção que lhe foi dada pelo Regulamento (CE) n.º 1795/2002 ⁽⁴⁾, estabelece as regras do regime de ajudas a favor da utilização de uvas, de mostos de uvas, de mostos de uvas concentrados ou de mostos de uvas concentrados rectificadas. Com base na experiência adquirida, devem especificar-se os produtos comestíveis não admitidos sob esse regime, reduzir os encargos administrativos impostos aos utilizadores e transformadores dos sumos e introduzir medidas adequadas de controlo da utilização do sumo. A proporção das quantidades dos produtos comestíveis que devem ser submetidas às medidas de controlo deve ser mais elevada do que noutros domínios porque o produto é frequentemente utilizado num Estado-Membro diferente daquele em que são pagas as ajudas.
- (2) No âmbito da ajuda à utilização de mostos com vista ao aumento do título alcoométrico dos produtos vitícolas, é necessário corrigir a referência relativa ao método de determinação do título alcoométrico. A fim de facilitar as tarefas dos Estados-Membros, é conveniente confiar-lhes a administração dos pedidos de ajuda. É igualmente conveniente, para poder efectuar um controlo pormenorizado e eficaz, especificar as regras aplicáveis a esse controlo.
- (3) A fim de assegurar um tratamento comparável dos casos litigiosos, é necessário harmonizar as disposições relativas ao pagamento das ajudas previstas nos diferentes regimes de ajuda abrangidos pelo Regulamento (CE) n.º 1623/2000.
- (4) Para poder efectuar um controlo pormenorizado e eficaz no que diz respeito às ajudas à armazenagem privada dos vinhos, é conveniente especificar as regras de controlo e as margens de tolerância admitidas para a verificação do grau alcoométrico dos mostos de uvas, dos mostos de uvas concentrados e dos mostos de uvas concentrados rectificadas. Para facilitar o pagamento dos adiantamentos no âmbito dessa medida, é necessário alterar o correspondente processo administrativo.
- (5) No que diz respeito ao regime de destilação dos subprodutos da vinificação, é equitativo diferenciar o nível das ajudas e dos preços em função do tipo de subprodutos e suprimir, pois, a ajuda forfetária e o preço forfetário. Além disso, a fim de atender às alterações estruturais do sector, os Estados-Membros em questão devem ser autorizados a abranger, na derrogação relativa à obrigação de entrega dos subprodutos para destilação, certas categorias de produtores.
- (6) Caso um Estado-Membro decida diferenciar o preço de compra do vinho ao produtor em função do rendimento no âmbito da destilação referida no artigo 28.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, deve ser possível prorrogar o prazo de pagamento da ajuda ao destilador.
- (7) A fim de garantir que decorram correctamente as transacções financeiras no âmbito de uma destilação de crise, referida no artigo 30.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, é conveniente confirmar que o adiantamento ao destilador sobre o preço que lhe é devido pelo organismo de intervenção é equiparado às ajudas previstas para as outras destilações.
- (8) No que diz respeito a todas as medidas de destilação, deve ser suprimida a disposição segundo a qual a utilização de uma parte do vinho controlado deve ser representativa da totalidade do vinho entregue para destilação. É igualmente conveniente incluir os adiantamentos pagos para a destilação de crise e equiparados às ajudas no sistema de sanções e prever um mesmo mecanismo para todas as diferentes destilações que permita garantir o preço mínimo de compra do vinho ao produtor em caso de incumprimento do destilador.
- (9) Atendendo à experiência adquirida, é conveniente adaptar as regras de escoamento do álcool obtido pelas diferentes destilações e na posse dos organismos de intervenção. É, pois, necessário fixar caso a caso os prazos de levantamento físico do álcool para quantidades importantes. A fim de aumentar as possibilidades de escoamento, é necessário abandonar as limitações geográficas existentes para a venda de álcool. É conveniente, além disso, especificar as condições de controlo do destino do álcool utilizado no sector dos carburantes.
- (10) Dado que a gestão das medidas de intervenção exige a comunicação à Comissão de numerosas informações pelos Estados-Membros, as regras correspondentes devem ser definidas.
- (11) O Regulamento (CE) n.º 1623/2000 deve, pois, ser alterado.

⁽¹⁾ JO L 179 de 14.7.1999, p. 1.

⁽²⁾ JO L 345 de 29.12.2001, p. 10.

⁽³⁾ JO L 194 de 31.7.2000, p. 45.

⁽⁴⁾ JO L 272 de 10.10.2002, p. 15.

- (12) Determinadas alterações destinam-se a clarificar as disposições existentes ou a introduzir determinadas precisões e são favoráveis aos operadores do mercado. Devem, pois, aplicar-se com efeitos retroactivos.
- (13) Outras alterações têm por objectivo melhorar as condições que regem as acções isoladas de escoamento de álcool. Essas alterações devem, pois, ser aplicáveis desde a publicação do presente regulamento.
- (14) A grande maioria das alterações prevê modificações técnicas relativas às medidas de gestão do mercado. A fim de não perturbar o desenrolar da actual campanha, estas últimas alterações devem ser aplicáveis a partir da próxima campanha vitivinícola.
- (15) As medidas previstas no presente regulamento estão em conformidade com o parecer do Comité de Gestão do Vinho,

ADOPTOU O PRESENTE REGULAMENTO:

Artigo 1.º

O Regulamento (CE) n.º 1623/2000 é alterado do seguinte modo:

1. O capítulo I do título I passa a ter a seguinte redacção:

«CAPÍTULO I

ELABORAÇÃO DE SUMOS DE UVAS

Artigo 3.º

Objecto da ajuda

A ajuda a título do n.º 1, alínea a), do artigo 35.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 será concedida aos transformadores:

- a) Que, sendo eles próprios produtores ou produtores associados, transformem ou mandem transformar em sumo de uvas as uvas provenientes da sua colheita, assim como o mosto de uvas e o mosto de uvas concentrado obtidos inteiramente a partir da sua colheita de uvas; ou
- b) Que comprem directa ou indirectamente aos produtores ou aos produtores associados as uvas produzidas na Comunidade, assim como o mosto de uvas e o mosto de uvas concentrado, com vista a transformá-los em sumo de uvas.

O mosto de uvas e o mosto de uvas concentrado utilizados devem ser provenientes de uvas produzidas na Comunidade.

Artigo 4.º

Elaboração de outros produtos comestíveis a partir de sumo de uvas

O sumo de uvas ou o sumo de uvas concentrado obtidos podem ser transformados noutra qualquer produto comestível, com excepção dos produtos resultantes da vinificação referidos no anexo I do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 ou dos produtos referidos no n.º 1, alíneas b) e c), do artigo 35.º do mesmo regulamento.

Artigo 5.º

Requisitos técnicos aplicáveis aos produtos

1. As matérias-primas para elaboração de sumo de uvas referidas no artigo 3.º devem ser de qualidade sã, íntegra e comercializável e próprias para a transformação em sumo de uvas.
2. Os mostos de uvas laborados, bem como os mostos obtidos a partir das uvas laboradas, devem ter uma massa volúmica a 20 graus Celsius compreendida entre 1,055 e 1,100 gramas por centímetro cúbico.
3. Aquando da sua utilização na elaboração de produtos comestíveis, o sumo de uvas deve corresponder ao disposto na Directiva 2001/112/CE do Conselho (*).

Artigo 6.º

Regras administrativas impostas aos transformadores para efeitos de controlo

1. O transformador que proceder a operações de elaboração de sumo de uvas durante toda a campanha deve apresentar à autoridade competente do Estado-Membro, antes do início de cada campanha, um programa de transformação em sumo de uvas. Sempre que o transformador empreenda pela primeira vez a actividade de elaboração de sumo de uvas após o início da campanha, o programa deve ser estabelecido antes do início dessa actividade.

O programa de transformação inclui os seguintes elementos:

- a) Natureza das matérias-primas destinadas à transformação (uvas, mosto de uvas ou mosto de uvas concentrado);
- b) Local de armazenagem dos mostos de uvas e dos mostos de uvas concentrados destinados à transformação;
- c) Local onde será efectuada a transformação.

2. O transformador que proceder a operações de elaboração de sumo de uvas unicamente em datas definidas deve apresentar à autoridade competente do Estado-Membro, pelo menos três dias úteis antes do início dessas operações, uma declaração de transformação.

A declaração de transformação inclui os seguintes elementos:

- a) As informações requeridas no segundo parágrafo do n.º 1;
- b) A quantidade de uvas, de mosto de uvas ou de mosto de uvas concentrado prevista para transformação;
- c) A massa volúmica, para os mostos de uvas e os mostos de uvas concentrados;
- d) A data do início das operações de transformação e a sua duração previsível.

A declaração deve incidir sobre uma quantidade mínima de:

- a) 1,3 toneladas, no que diz respeito às uvas;
- b) 10 hectolitros, no que diz respeito aos mostos de uvas;
- c) 3 hectolitros, no que diz respeito aos mostos de uvas concentrados.

3. Além das informações referidas nos n.ºs 1 e 2, os Estados-Membros podem solicitar aos transformadores informações suplementares.

4. A autoridade competente do Estado-Membro visará os programas ou declarações previstos nos n.ºs 1 e 2 e devolverá em seguida uma cópia ao transformador.

5. Em derrogação dos n.ºs 1, 2 e 3, os Estados-Membros podem prever processos simplificados para os transformadores que utilizem por campanha, no máximo, uma quantidade de 5 toneladas de uvas ou de 40 hectolitros de mostos de uvas ou de 12 hectolitros de mostos de uvas concentrados.

6. O transformador mantém uma contabilidade “de existências”. Desta contabilidade devem constar os seguintes elementos, extraídos dos documentos de acompanhamento ou dos registos referidos no artigo 70.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999:

- a) A quantidade e a massa volúmica das matérias-primas que entrem diariamente nas suas instalações e, se for caso disso, o nome e o endereço do vendedor;
- b) A quantidade e a massa volúmica das matérias-primas utilizadas diariamente;
- c) A quantidade de sumos de uvas produzida diariamente;
- d) A quantidade de sumo de uvas que sair diariamente das suas instalações, bem como o nome e endereço do destinatário, ou a quantidade de sumo de uvas utilizada diariamente pelo próprio transformador.

Os documentos comprovativos da contabilidade “de existências” serão colocados à disposição das instâncias de controlo aquando de qualquer verificação.

Artigo 7.º

Regras administrativas impostas aos utilizadores para efeitos de controlo

1. Para efeitos do presente capítulo, entende-se por “utilizador” qualquer operador que execute uma das seguintes operações: engarrafar, embalar ou acondicionar sumo de uvas ou sumo de uvas concentrado, armazenar com vista à venda a uma ou várias empresas encarregadas das operações que antecedem ou seguem, ou preparar, a partir desse sumo, outros produtos comestíveis.

As operações referidas podem também ser executadas pelo transformador referido no artigo 3.º

2. O utilizador apresentará à autoridade competente do local de descarga um compromisso escrito de não transformar o sumo de uva em produtos resultantes da vinificação referidos no anexo I do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 ou em produtos referidos no n.º 1, alíneas b) e c), do artigo 35.º do mesmo regulamento.

Os Estados-Membros determinam as condições relativas à apresentação desse compromisso. Todavia, o compromisso deve ser apresentado antes da utilização do sumo de uvas ou do sumo de uvas concentrado, e o mais tardar quatro meses depois da apresentação do pedido de ajuda referido no artigo 8.º do presente regulamento.

A exportação é considerada compatível com esse compromisso.

3. Sempre que os sumos de uvas sejam expedidos pelo transformador para um utilizador na Comunidade:

- a) O transformador deve indicar no documento de acompanhamento referido no n.º 1 do artigo 70.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 se a elaboração de sumos de uvas já foi ou será objecto de um pedido de ajuda por sua parte, bem como a data efectiva ou prevista de apresentação desse pedido;
- b) O utilizador enviará este documento de acompanhamento à autoridade competente do local de descarga, no prazo de 15 dias após a recepção do produto;
- c) O utilizador que proceda à reexpedição do sumo recebido para outro operador na Comunidade assegurar-se-á da assinatura do compromisso escrito por esse outro operador e apresentá-lo-á à autoridade competente no prazo previsto no segundo parágrafo do n.º 2;
- d) Após recepção desse compromisso escrito, a autoridade competente põe o seu visto no documento de acompanhamento e devolve a cópia do documento visado ao transformador do sumo de uvas em causa, no prazo de 30 dias após a recepção do compromisso.

4. Em aplicação do artigo 2.º do Regulamento (CE) n.º 2729/2000 da Comissão (**), e com base numa análise de riscos, as autoridades competentes efectuarão controlos por amostragem, durante a campanha, a fim de se assegurarem do respeito do compromisso referido no n.º 2 do presente artigo. Os controlos devem representar 10 %, no mínimo, das quantidades abrangidas pelos pedidos de visto nos documentos de acompanhamento, previstos na alínea d) do n.º 3 do presente artigo, recebidos durante a campanha anterior.

Artigo 8.º

Pedido de ajuda

1. O transformador referido no n.º 1 do artigo 6.º apresentará o pedido de ajuda à autoridade competente do Estado-Membro o mais tardar seis meses após o final da campanha. O pedido deve ser acompanhado dos seguintes documentos:

- a) Uma cópia do programa de transformação visado;
- b) Uma cópia, ou um resumo, da documentação contabilística referida no n.º 6 do artigo 6.º Os Estados-Membros podem exigir que essa cópia ou esse resumo sejam visados por uma instância de controlo.

Os Estados-Membros podem exigir documentos suplementares.

2. O transformador referido no n.º 2 do artigo 6.º apresentará o pedido de ajuda à autoridade competente do Estado-Membro, o mais tardar seis meses após o final das operações de transformação. O pedido deve ser acompanhado dos seguintes documentos:

- a) Uma cópia da declaração de transformação visada;
- b) Uma cópia, ou um resumo, da documentação contabilística referida no n.º 6 do artigo 6.º Os Estados-Membros podem exigir que essa cópia ou esse resumo sejam visados por uma instância de controlo.

O pedido de ajuda indicará a quantidade de matérias-primas efectivamente transformadas e o dia em que ficaram concluídas as operações de transformação.

3. O transformador em causa apresentará à autoridade competente do Estado-Membro, no prazo de seis meses após a apresentação do pedido de ajuda:

- a) A cópia do documento de acompanhamento visado pela autoridade competente, previsto no n.º 3, alínea d), do artigo 7.º;
- b) A cópia do documento de acompanhamento em que esteja aposto o carimbo da alfândega que certifica a exportação.

4. Em derrogação dos n.ºs 1 e 2, os Estados-Membros podem prever processos simplificados para os transformadores que utilizem por campanha, no máximo, uma quantidade de 5 toneladas de uvas ou de 40 hectolitros de mostos de uvas ou de 12 hectolitros de mostos de uvas concentrados. Esses processos devem estar concluídos o mais tardar seis meses após o final da campanha.

Artigo 9.º

Montantes das ajudas e regras a que estão sujeitas

1. As ajudas à utilização de uvas, de mostos de uvas e de mostos de uvas concentrados são fixadas por unidade de quantidade da matéria-prima efectivamente utilizada, do seguinte modo:

- a) Para as uvas: 4,952 euros por 100 quilogramas;
- b) Para os mostos de uvas: 6,193 euros por hectolitro;
- c) Para os mostos de uvas concentrados: 21,655 euros por hectolitro.

2. Salvo caso de força maior, não será concedida qualquer ajuda para as quantidades de matérias-primas que excedam o seguinte rácio entre a matéria-prima e o sumo de uvas obtido:

- a) 1,3 no que diz respeito às uvas, em 100 quilogramas por hectolitro;
- b) 1,05 no que diz respeito aos mostos, em hectolitros por hectolitro;
- c) 0,30 no que diz respeito aos mostos concentrados, em hectolitros por hectolitro.

No caso da produção de sumo de uvas concentrado, estes coeficientes são multiplicados por 5.

Artigo 10.º

Pagamento da ajuda

A autoridade competente paga a ajuda no prazo de três meses a contar do dia da apresentação da documentação exigida referida no artigo 8.º

Artigo 11.º

Concessão de um adiantamento

1. Na condição de ter constituído uma garantia em favor da autoridade competente, o transformador pode solicitar que lhe seja adiantado um montante igual ao montante da ajuda referido no artigo 9.º, calculado em relação às matérias-primas com respeito às quais tiver fornecido prova da entrada nas suas instalações. A garantia será igual a 120 % do referido montante.

2. O adiantamento será pago pela autoridade competente nos três meses seguintes à apresentação da prova da constituição da garantia. Todavia, o adiantamento não será pago antes de 1 de Janeiro da campanha em causa.

3. Após verificação pela autoridade competente da documentação exigida referida no artigo 8.º do presente regulamento, a garantia referida no n.º 1 do presente artigo será liberada no todo ou em parte, segundo o procedimento previsto no artigo 19.º do Regulamento (CEE) n.º 2220/85.

Artigo 11.ºA

Sanções e casos de força maior

1. Caso o transformador apresente a documentação exigida referida no artigo 8.º em atraso, mas nos seis meses seguintes ao termo do prazo referido nesse artigo, a ajuda será diminuída de 30 %.

Caso o transformador apresente essa documentação em atraso, mais de seis meses após o termo do prazo, não será concedida qualquer ajuda.

2. Se um controlo revelar que o utilizador não respeitou os compromissos referidos nos n.ºs 2 e 3 do artigo 7.º proceder-se-á à recuperação da ajuda junto do transformador. Se o utilizador residir num Estado-Membro diferente daquele em que reside o transformador, o Estado-Membro em causa comunicará sem demora o facto ao Estado-Membro de residência do transformador.

3. Salvo em caso de força maior, se for constatado que, com excepção da obrigação de transformar em sumo de uvas as matérias-primas que são objecto do pedido de ajuda, as obrigações que incumbem ao transformador por força do presente capítulo não foram respeitadas, a ajuda será diminuída. O Estado-Membro em causa estabelecerá o nível dessa diminuição.

4. Se a quantidade de matéria-prima realmente utilizada estiver compreendida entre 95 e 99,9 % da quantidade em relação à qual foi pago o adiantamento, a garantia referida no artigo 11.º ficará perdida em relação à parte que não foi transformada durante a campanha.

Salvo em caso de força maior, se a quantidade de matéria-prima realmente utilizada for inferior a 95 % da quantidade em relação à qual foi pago o adiantamento, a totalidade da garantia ficará perdida.

5. Nos casos de força maior, a autoridade competente do Estado-Membro determinará as medidas que julgar adequadas em função dos motivos invocados. Desse facto informará a Comissão.

(*) JO L 10 de 12.1.2002, p. 58.

(**) JO L 316 de 15.12.2000, p. 16.».

2. No artigo 13.º, o n.º 2 passa a ter a seguinte redacção:

«2. O título alcoométrico em potência dos produtos referidos no n.º 1 é determinado mediante aplicação dos dados do quadro de correspondência que consta do anexo I do presente regulamento às indicações numéricas fornecidas, à temperatura de 20 °C, pelo refractómetro utilizado segundo o método referido no anexo do Regulamento (CEE) n.º 558/93 da Comissão (*).

É admitida uma tolerância de 0,2 aquando dos controlos pelas autoridades competentes.

(*) JO L 58 de 11.3.1993, p. 50.».

3. Ao artigo 14.º é aditado o seguinte terceiro parágrafo:

«Contudo, os Estados-Membros podem prever a possibilidade de apresentação de vários pedidos de ajuda relativos a uma parte das operações de aumento do título alcoométrico.».

4. É inserido o seguinte artigo 14.ºA:

«Artigo 14.ºA

Controlos

1. As autoridades competentes dos Estados-Membros tomarão todas as medidas para assegurar os controlos necessários a fim de verificar, designadamente, a identidade e o volume do produto utilizado para a operação de aumento do título alcoométrico, bem como o cumprimento das disposições dos pontos C e D do anexo V do Regulamento (CE) n.º 1493/1999.

2. Os produtores são obrigados a permitir a qualquer momento o controlo referido no n.º 1.».

5. O artigo 16.º passa a ter a seguinte redacção:

«Artigo 16.º

Pagamento da ajuda

A autoridade competente pagará a ajuda até 31 de Agosto seguinte ao final da campanha em curso.».

6. O n.º 1, alínea c), do artigo 29.º passa a ter a seguinte redacção:

«c) A indicação numérica fornecida à temperatura de 20 °C pelo refractómetro, utilizado segundo o método referido no anexo do Regulamento (CEE) n.º 558/93. É admitida uma tolerância. A tolerância é de 0,5 para os mostos de uvas e de 1 para os mostos de uvas concentrados e os mostos de uvas concentrados rectificadas.».

7. O n.º 2 do artigo 34.º passa a ter a seguinte redacção:

«2. Sem prejuízo do n.º 6, os produtos objecto do contrato só podem ser submetidos aos tratamentos ou aos processos enológicos necessários à sua boa conservação. É

admitida uma variação em relação ao volume inscrito no contrato. A tolerância é de 2 % para os vinhos e de 3 % para os mostos de uvas, os mostos de uvas concentrados e os mostos de uvas concentrados rectificadas. Em caso de mudança de cubas, a variação admitida eleva-se respectivamente a 3 % e 4 %.».

8. É inserido o seguinte artigo 35.ºA:

«Artigo 35.ºA

Controlos

1. As autoridades competentes dos Estados-Membros tomarão medidas para garantir os controlos necessários, de forma a verificar, nomeadamente, a identidade e o volume do produto objecto do contrato, bem como o respeito do disposto no artigo 34.º

2. Os produtores são obrigados a permitir a qualquer momento o controlo referido no n.º 1.».

9. O artigo 37.º passa a ter a seguinte redacção:

«Artigo 37.º

Pagamento da ajuda

1. A autoridade competente pagará a ajuda no prazo de três meses a contar da data do termo do contrato de armazenagem.

2. Nos casos em que tenha sido posto termo ao contrato em conformidade com os artigos 33.º ou 35.º, a ajuda será devida proporcionalmente à duração efectiva do contrato. A autoridade competente pagará a ajuda no prazo de três meses a contar do dia em que tiver sido posto termo ao contrato.».

10. O artigo 38.º é alterado do seguinte modo:

«Artigo 38.º

Concessão de um adiantamento

1. Na condição de ter constituído uma garantia igual a 120 % do adiantamento em favor da autoridade competente, o produtor pode solicitar que lhe seja concedido um adiantamento. Sem prejuízo do disposto no artigo 32.º, o montante do adiantamento será calculado com base no montante da ajuda para o produto em causa, referido no artigo 25.º

2. O adiantamento será pago pela autoridade competente nos três meses seguintes à apresentação da prova da constituição da garantia.

3. Após o pagamento da ajuda pela autoridade competente, a garantia referida no n.º 1 será liberada.

Se, em conformidade com o n.º 1, alínea a), do artigo 36.º, a ajuda não for devida, a garantia fica perdida na sua totalidade.

Se a aplicação do n.º 1, alínea b), do artigo 36.º conduzir a uma determinação do montante da ajuda num nível inferior ao montante do adiantamento já pago, o montante da garantia será diminuído de 120 % do montante pago para além da ajuda devida. A garantia assim diminuída será liberada o mais tardar três meses após o dia do termo do contrato.

Os Estados-Membros procederão aos ajustamentos necessários, em caso de aplicação da cláusula prevista no n.º 5, alínea i), do artigo 29.º».

11. O terceiro parágrafo do artigo 43.º passa a ter a seguinte redacção:

«Relativamente às destilações referidas no presente título, os Estados-Membros tomarão as medidas necessárias com vista a assegurar o cumprimento da obrigação referida no segundo parágrafo.».

12. O artigo 45.º é alterado do seguinte modo:

a) No n.º 1 é inserido o seguinte segundo parágrafo:

«Os Estados-Membros podem prever que essa entrega seja efectuada antes da data referida no primeiro parágrafo.».

b) É suprimido o n.º 2.

13. O n.º 3, subalínea ii) da alínea a), do artigo 46.º passa a ter a seguinte redacção:

«ii) na zona vitícola C: 2 litros de álcool puro, adquirido ou em potência, por cada 100 quilogramas, quando forem provenientes de castas constantes da classificação das castas para a unidade administrativa em causa que não seja como castas de uvas para vinho; 2,8 litros de álcool puro, adquirido ou em potência, por cada 100 quilogramas, quando forem provenientes de castas constantes da classificação para a unidade administrativa em causa apenas como castas de uvas para vinho.».

14. O artigo 48.º passa a ter a seguinte redacção:

«Artigo 48.º

Ajuda a pagar ao destilador

1. O montante da ajuda referida no n.º 11, alínea a), do artigo 27.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 é fixado por % vol de álcool e por hectolitro de produto obtido da destilação:

a) Para o álcool neutro:

- obtido de bagaços: 0,8453 euros,
- obtido dos vinhos e das borras: 0,4106 euros;

b) Para a aguardente de bagaço e o destilado e o álcool bruto obtidos de bagaços com um título alcoométrico de, pelo menos, 52 % vol: 0,3985 euros;

c) Para a aguardente de vinho e o álcool bruto obtidos dos vinhos e das borras: 0,2777 euros.

Se o destilador fornecer prova de que o destilado ou o álcool bruto que obteve por destilação de bagaços não foi utilizado como aguardente de bagaço, ser-lhe-á ser pago um montante suplementar de 0,3139 euros por % vol de álcool e por hectolitro.

2. Não será concedida qualquer ajuda para as quantidades de vinho entregue para destilação que excedam em mais de 2 % a obrigação do produtor referida no artigo 45.º».

15. O artigo 49.º é alterado do seguinte modo:

a) O n.º 2 passa a ter a seguinte redacção:

«2. Os produtores que, no decurso da campanha vitícola em causa, não excedam um nível de produção de vinho ou de mostos de 25 hectolitros, obtido por eles mesmos nas suas próprias instalações individuais, podem não proceder à entrega.».

b) É-lhe aditado o seguinte n.º 4:

«4. Em aplicação do n.º 8 do artigo 27.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros podem prever, em relação à totalidade ou a uma parte do seu território, que os produtores que não excedam um nível de produção a definir, obtido por eles mesmos nas suas próprias instalações individuais, possam cumprir a obrigação de entrega dos subprodutos referidos nos n.ºs 3 e 6 desse mesmo artigo pela retirada desses produtos sob controlo. Todavia, esse nível de produção não pode ser superior a 80 hectolitros de vinho ou de mostos.».

16. O primeiro parágrafo do artigo 58.º passa a ter a seguinte redacção:

«Os produtores sujeitos a uma das obrigações de entrega referidas nos artigos 45.º e 54.º e que tenham entregue, até 15 de Julho da campanha em curso, pelo menos 90 % da quantidade de produto correspondente à sua obrigação podem cumprir essa obrigação entregando a quantidade residual antes de uma data a fixar pela autoridade competente do Estado-Membro. Esta data não pode ser posterior ao dia 31 de Julho da campanha seguinte.».

17. O artigo 60.º é alterado do seguinte modo:

a) Ao n.º 5 é aditado o seguinte segundo parágrafo:

«Relativamente à destilação referida no artigo 28.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, e caso o Estado-Membro aplique a diferenciação de preços de compra em função do rendimento por hectare, prevista no n.º 2 do artigo 55.º, o prazo previsto no primeiro parágrafo será de sete meses.».

b) É suprimido o n.º 6.

18. O artigo 62.º é alterado do seguinte modo:

a) O n.º 2 passa a ter a seguinte redacção:

«2. O preço a pagar ao destilador pela autoridade competente para o produto entregue é fixado em % vol de álcool e por hectolitro, do seguinte modo:

a) No respeitante à destilação prevista no artigo 27.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999:

- álcool bruto obtido de bagaços: 1,872 euros,
- álcool bruto obtido de vinho e de borras: 1,437 euros;

b) No respeitante à destilação prevista no artigo 28.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999:

- álcool bruto obtido dos vinhos: 1,799 euros.

Sempre que o álcool seja armazenado nas instalações em que foi obtido, esses preços serão diminuídos de 0,5 euros por hectolitro de produto.».

b) É suprimido o n.º 3.

19. Ao n.º 1 do artigo 67.º é aditado o seguinte terceiro parágrafo:

«O adiantamento ao destilador sobre o preço que lhe é devido pelo organismo de intervenção, que pode ser previsto no âmbito da aplicação da destilação referida no artigo 30.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, é equiparado à ajuda referida no segundo parágrafo.».

20. O n.º 2 do artigo 73.º é suprimido.

21. O artigo 74.º é alterado do seguinte modo:

a) O n.º 4 passa a ter a seguinte redacção:

«4. O organismo de intervenção recupera do produtor a totalidade ou parte de um montante igual à ajuda ou ao adiantamento que está previsto pagar ao destilador, quando o produtor não satisfizer as condições previstas pelas disposições comunitárias para a destilação em questão por uma das seguintes razões:

- a) O produtor não apresentou a declaração de colheita, de produção ou de existências nos prazos fixados;
- b) O produtor apresentou uma declaração de colheita, de produção ou de existências reconhecida como incompleta ou inexacta pela autoridade competente do Estado-Membro e os dados que faltam ou que são inexactos são essenciais para a aplicação da medida em questão;
- c) O produtor não satisfez as obrigações fixadas no artigo 37.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999 e a violação foi constatada ou notificada ao destilador após o pagamento do preço mínimo efectuado com base nas declarações precedentes.

No caso previsto na alínea a) do primeiro parágrafo, o montante a recuperar será determinado de acordo com as regras fixadas no artigo 12.º do Regulamento (CE) 1282/2001 da Comissão (*).

No caso previsto na alínea b) do primeiro parágrafo, o montante a recuperar será determinado de acordo com as regras fixadas no artigo 13.º do Regulamento (CE) 1282/2001.

No caso previsto na alínea c) do primeiro parágrafo, o montante a recuperar será a totalidade da ajuda ou do adiantamento pago ao destilador.

(*) JO L 176 de 29.6.2001, p. 14.».

b) É aditado o seguinte n.º 5:

«5. Se se verificar que o destilador não pagou o preço de compra ao produtor no prazo referido no n.º 7 do artigo 65.º, o organismo de intervenção pagará ao produtor, antes do dia 1 de Junho seguinte à campanha em causa, um montante igual à ajuda ou ao adiantamento, se for caso disso, por intermédio do organismo de intervenção do Estado-Membro do produtor. Nesse caso, não será concedida qualquer ajuda ou adiantamento ao destilador.».

22. O artigo 86.º passa a ter a seguinte redacção:

«Artigo 86.º

Abertura do concurso

A Comissão, de acordo com o processo estabelecido no artigo 75.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, pode proceder à abertura, por trimestre, de um ou vários concursos para a exportação com destino a determinados países terceiros, para utilização final exclusivamente no sector dos carburantes. O álcool em questão deve ser importado e desidratado num país terceiro e ser utilizado exclusivamente no sector dos carburantes num país terceiro.».

23. O artigo 91.º é alterado do seguinte modo:

a) O terceiro parágrafo do n.º 7 passa a ter a seguinte redacção:

«O título de levantamento indicará o termo do prazo para o levantamento físico do álcool dos armazéns do organismo de intervenção em causa. O prazo de levantamento não pode ser superior a 8 dias a contar da data de entrega do título de levantamento. No entanto, quando o título de levantamento disser respeito a mais de 25 000 hectolitros, esse prazo pode ser superior a 8 dias mas não pode ser exceder 15 dias.».

b) O n.º 10 passa a ter a seguinte redacção:

«10. O levantamento físico do álcool dos armazéns dos organismos de intervenção em questão deve ter lugar num prazo a fixar, de acordo com o processo estabelecido no artigo 75.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, aquando da abertura do concurso.».

24. O n.º 6 do artigo 93.º passa a ter a seguinte redacção:

«6. O levantamento físico do álcool dos armazéns dos organismos de intervenção em questão deve ter lugar num prazo a fixar, de acordo com o processo estabelecido no artigo 75.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, aquando da abertura da venda pública.».

25. O n.º 3 do artigo 95.º é suprimido.

26. Ao artigo 101.º é aditado o seguinte n.º 4:

«4. Sem prejuízo do n.º 1, quando o álcool seja escoado para utilização exclusiva no sector dos carburantes nos países terceiros, os controlos relativos à sua utilização efectiva serão realizados até ao momento em que o referido álcool é misturado com um desnaturante no país de destino.

No respeitante ao álcool escoado com vista à utilização como bioetanol na Comunidade, os controlos serão realizados até à recepção do álcool por uma empresa petrolífera que utilize o bioetanol ou por uma empresa aprovada referida no artigo 92.º, caso a vigilância referida no terceiro parágrafo esteja assegurada desde a recepção do álcool vinico por essa empresa aprovada.

Nos casos previstos no primeiro e segundo parágrafos, o álcool em causa deve permanecer sob vigilância de um organismo oficial que garanta a sua utilização no sector dos carburantes, em aplicação de um regime fiscal especial que imponha essa utilização final.».

27. No título IV é inserido o seguinte artigo 102.ºA:

«Artigo 102.ºA

Derrogação dos prazos de pagamento

Em derrogação das disposições relativas aos prazos de pagamento concedidos à autoridade competente dos Estados-Membros por força do presente regulamento, caso tenha dúvidas fundamentadas quanto ao direito ao benefício da ajuda, aquela autoridade efectuará os controlos necessários, procedendo ao pagamento unicamente após o reconhecimento do direito à ajuda.»

28. O artigo 103.º passa a ter a seguinte redacção:

«Artigo 103.º

Comunicações à Comissão

1. No respeitante às ajudas à armazenagem privada dos vinhos e dos mostos referidas no título III, capítulo I, do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão:

- a) O mais tardar em 31 de Dezembro da campanha seguinte àquela em que foram concluídos os contratos, as quantidades de mostos de uvas transformadas em mostos de uvas concentrados ou em mostos de uvas concentrados rectificadas durante o período de eficácia do contrato, assim como as quantidades obtidas;
- b) O mais tardar em 5 de Março da campanha em curso, as quantidades de produtos sob contrato em 16 de Fevereiro.

2. No respeitante às destilações referidas nos artigos 27.º, 28.º e 30.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão no final dos meses de Outubro, Dezembro, Fevereiro, Abril, Junho e Agosto:

- a) As quantidades de vinho, de borras de vinho e de vinho aguardentado que foram destiladas relativamente aos dois meses anteriores;
- b) As quantidades de álcool, repartidas por álcool neutro, álcool bruto e aguardentes:
 - produzidas durante o período anterior,
 - tomadas a cargo pelos organismos de intervenção durante o período anterior,
 - escoadas pelos organismos de intervenção durante o período anterior, bem como a parte exportada das referidas quantidades e os preços de venda praticados,
 - na posse dos organismos de intervenção no final do período anterior.

3. No respeitante ao escoamento do álcool tomado a cargo pelos organismos de intervenção, referido no artigo 31.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão no final de cada mês:

- a) As quantidades de álcool fisicamente levantado no mês anterior, na sequência de um concurso;
- b) As quantidades de álcool fisicamente levantado no mês anterior, na sequência de uma venda pública.

4. No respeitante à destilação prevista no artigo 29.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão no final de cada mês:

- a) As quantidades de vinho destiladas no mês anterior;

- b) As quantidades de álcool que foram objecto da ajuda secundária no mês anterior.

5. No respeitante às ajudas aos mostos concentrados e mostos concentrados rectificadas utilizadas para o enriquecimento previstas no artigo 34.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão o mais tardar em 31 de Dezembro da campanha seguinte à campanha em curso:

- a) O número de produtores que receberam a ajuda;
- b) As quantidades dos vinhos que foram objecto do enriquecimento;
- c) As quantidades de mostos de uvas concentrados e de mostos de uvas concentrados rectificadas utilizadas para o efeito, expressas em % vol em potência e por hectolitro e discriminadas segundo a zona vitícola de proveniência.

6. No respeitante às ajudas para a elaboração de sumos de uvas e de outros produtos comestíveis a partir desses sumos de uvas, referidas no n.º 1, alínea a), do artigo 35.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão o mais tardar em 30 de Abril relativamente à campanha anterior:

- a) As quantidades de matérias-primas para as quais foi pedida uma ajuda, discriminadas de acordo com a sua natureza;
- b) As quantidades de matérias-primas para as quais foi concedida uma ajuda, discriminadas de acordo com a sua natureza.

7. No respeitante às ajudas ao fabrico de determinados produtos no Reino Unido e na Irlanda referidas no n.º 1, alíneas b) e c), do artigo 35.º do Regulamento (CE) n.º 1493/1999, os Estados-Membros comunicarão o mais tardar em 30 de Abril relativamente à campanha anterior:

- a) As quantidades de mosto de uvas e de mosto de uvas concentrado para as quais foi solicitada uma ajuda, discriminadas de acordo com a zona vitícola de proveniência;
- b) As quantidades de mosto de uvas e de mosto de uvas concentrado para as quais foi concedida uma ajuda, discriminadas de acordo com a zona vitícola de proveniência;
- c) Os preços pagos para o mosto de uvas e o mosto de uvas concentrado pelos elaboradores e os operadores.

8. Os Estados-Membros comunicarão:

- a) O mais tardar em 30 de Abril, em relação à campanha anterior, os casos em que os destiladores ou os elaboradores de vinho aguardentado não respeitaram as suas obrigações e as medidas tomadas em consequência;
- b) Dez dias antes do final de cada trimestre, o seguimento dado aos pedidos de recurso à cláusula de força maior e as medidas adoptadas a esse respeito pelas autoridades competentes, nos casos referidos no presente regulamento.»

29. O título do anexo I passa a ter a seguinte redacção:

«Quadro de correspondência entre o título alcoométrico em potência e o valor indicativo fornecido à temperatura de 20 °C pelo refractómetro, utilizado segundo o método previsto no anexo do Regulamento (CEE) n.º 558/93 da Comissão.».

30. O anexo IV é substituído pelo texto constante do anexo do presente regulamento.

Artigo 2.º

O presente regulamento entra em vigor na data da sua publicação no *Jornal Oficial da União Europeia*.

Os pontos 7, 16, 19, 20, 21 e 29 do artigo 1.º são aplicáveis a partir de 1 de Agosto de 2000.

Os pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 27 e 28 do artigo 1.º são aplicáveis a partir de 1 de Agosto de 2003.

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

Feito em Bruxelas, em 2 de Abril de 2003.

Pela Comissão
Franz FISCHLER
Membro da Comissão

ANEXO

«ANEXO IV

MÉTODO DE ANÁLISE COMUNITÁRIO DO ÁLCOOL NEUTRO

I. GENERALIDADES

Para efeitos da aplicação do presente anexo:

- a) O limite da repetibilidade representa o valor abaixo do qual se situa, com uma probabilidade especificada, o valor absoluto da diferença entre dois resultados individuais obtidos a partir de medições efectuadas nas mesmas condições (mesmo operador, mesmo instrumento, mesmo laboratório e um intervalo de tempo curto);
- b) O limite da reprodutibilidade representa o valor abaixo do qual se situa, com uma probabilidade especificada, o valor absoluto da diferença entre dois resultados individuais obtidos em condições diferentes (operadores diferentes, instrumentos diferentes, e/ou laboratórios diferentes, e/ou épocas diferentes).

Entende-se por “resultado individual” o valor obtido quando se aplica, uma vez e completamente, o método de ensaio normalizado a uma única amostra. Na ausência de indicação, a probabilidade é de 95 %.

II. MÉTODOS

Introdução

1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DESTINADA À ANÁLISE

1.1. Generalidades

O volume da amostra destinado à análise no laboratório deve ter, normalmente, 1,5 l, a menos que uma determinação específica exija a entrega de uma maior quantidade de amostra.

1.2. Preparação de amostra

Deve homogeneizar-se a amostra antes de a analisar.

1.3. Conservação

A amostra preparada deve estar sempre colocada num recipiente estanque ao ar e à humidade e conservada em condições que permitam evitar qualquer deterioração: as rolhas de cortiça, borracha e plástico, em particular, não devem estar em contacto directo com o álcool e a utilização do lacre é expressamente interdita.

2. REAGENTES

2.1. Água

2.1.1. Sempre que seja necessário utilizar água para preparar uma solução, para diluir ou para lavar, é conveniente utilizar água destilada ou água desmineralizada com uma pureza pelo menos equivalente.

2.1.2. Sempre que se indique uma “dissolução” ou “diluição” sem indicação complementar do reagente, trata-se de uma solução aquosa.

2.2. Produtos químicos

Salvo indicação em contrário, todos os produtos químicos devem ser de qualidade analítica.

3. EQUIPAMENTO

3.1. Lista do equipamento

A lista do equipamento não contém senão os aparelhos destinados a um uso específico e os correspondentes a uma especificação particular.

3.2. Balança analítica

Entende-se por balança analítica uma balança de precisão com uma sensibilidade mínima de 0,1 mg.

4. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Resultados

O resultado mencionado no relatório de análise representa a média de pelo menos duas determinações realizadas com uma reprodutibilidade (factor r) satisfatória.

4.2. Cálculo dos resultados

Salvo especificação em contrário, os resultados devem ser calculados em gramas por hectolitro de etanol a 100 % vol.

4.3. Número de algarismos significativos

O resultado não deverá conter mais algarismos significativos do que os autorizados pela precisão do método de análise utilizada.

Método n.º 1: determinação do teor em álcool

O teor alcoólico volumétrico de álcool é determinado em conformidade com as disposições nacionais em vigor ou, em caso de contestação, por meio de alcoómetros e arcómetros definidos na Directiva 76/765/CEE do Conselho, de 27 de Julho de 1976, relativa aos alcoómetros e arcómetros para álcool ⁽¹⁾.

O teor alcoólico volumétrico é expresso em percentagem volume em conformidade com a Directiva 76/766/CEE do Conselho, de 27 de Julho de 1976, respeitante à aproximação das legislações dos Estados-Membros relativas às tabelas alcoométricas ⁽²⁾.

Método n.º 2: avaliação da cor e da limpidez

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método permite avaliar a cor e a limpidez do álcool neutro.

2. DEFINIÇÃO

Entende-se por cor e limpidez a cor e limpidez determinadas pelo método especificado.

3. PRINCÍPIO

A cor e a limpidez são avaliadas visualmente, por comparação com a água sobre um fundo branco e sobre um fundo negro.

4. EQUIPAMENTO

Provetas, incolores, com pelo menos 40 cm de comprimento.

5. MODO OPERATÓRIO

Colocar duas provetas (ver ponto 4) sobre o fundo branco ou negro e introduzir numa das provetas uma quantidade da amostra correspondente a uma altura de cerca de 40 cm; introduzir a água na outra proveta até à mesma altura.

Observar a amostra do alto, quer dizer, segundo o eixo longitudinal da proveta e compará-lo com o tubo padrão.

⁽¹⁾ JO L 262 de 27.9.1976, p. 143.

⁽²⁾ JO L 262 de 27.9.1976, p. 149.

6. INTERPRETAÇÃO

Avaliar a cor e a limpidez da amostra observando o estabelecido no ponto 5.

Método n.º 3: determinação do tempo de descoloração de uma solução de permanganato

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método visa determinar o tempo de que um álcool neutro necessita para descorar uma solução de permanganato.

2. DEFINIÇÃO

O tempo de descoloração de uma solução de permanganato, determinado pelo método específico, é o número de minutos necessários para que a coloração da amostra seja idêntica à do padrão após a adição de 1 ml de uma solução de permanganato de potássio a 1 mmol/l a 10 ml de amostra.

3. PRINCÍPIO

Determina-se o tempo necessário para que a cor da amostra, após a adição de uma solução de permanganato de potássio, seja idêntica à do padrão, e a esse tempo chama-se tempo de descoloração de uma solução de permanganato.

4. REAGENTES

4.1. Solução de permanganato de potássio a 1 mmol/l; a preparar na ocasião.

4.2. Solução corada A (vermelho)

— Pesquisar rigorosamente 59,50 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

— Preparar uma solução de ácido clorídrico mediante a adição de 975 ml de água a 25 ml de ácido clorídrico ($\rho^{20} = 1,19 \text{ g/ml}$).

— Dissolver o cloreto de cobalto numa pequena porção da solução de HCl previamente preparada. Transferir para um balão aferido de 1 000 ml e completar até ao traço de referência com a mesma solução, a 20 °C.

4.3. Solução corada B (amarelo)

— Pesquisar rigorosamente 45,00 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

— Preparar uma solução de ácido clorídrico mediante a adição de 975 ml de água a 25 ml de ácido clorídrico ($\rho^{20} = 1,19 \text{ g/ml}$), procedendo para o cloreto de ferro de modo idêntico ao descrito para a solução A.

4.4. Solução corada de referência

Pipetar 13 ml da solução A e 5,5 ml da solução B para um balão aferido de 100 ml, completando até ao traço de referência com água, a 20 °C.

Nota:

As soluções coradas A e B podem conservar-se durante vários meses a uma temperatura de 4 °C e ao abrigo da luz; a solução de referência dever-se-á preparar periodicamente.

5. EQUIPAMENTO

5.1. Tubos Nessler de 100 ml de vidro transparente incolor graduados de 50 ml, com rolha de vidro esmerilada, ou tubos de ensaio incolores, com um diâmetro aproximado de 20 mm.

5.2. Pipetas de 1, 2, 5, 10 e 50 ml.

5.3. Termómetro com escala até 50 °C, graduado em 0,1 °C ou 0,2 °C.

5.4. Balança analítica.

5.5. Banho termostático regulado para 20 °C \pm 0,5 °C.

5.6. Balões aferidos de 1 000 ml, com rolha de vidro esmerilado.

6. MODO OPERATÓRIO

- 6.1. — Pipetar 10 ml da amostra para um tubo de ensaio ou 50 ml para um tubo Nessler.
- Colocar num banho-maria a 20 °C.
- Adicionar 1 ml ou 5 ml, consoante a quantidade de amostra utilizada, de solução de KMnO_4 mmol/l, misturar e colocar de novo no banho-maria a 20 C.
- Registar o tempo inicial.
- Pipetar 10 ml de solução de referência para um tubo de ensaio de diâmetro idêntico ou 50 ml de solução de referência para um tubo Nessler.
- Observar regularmente a alteração da cor da amostra, comparando com a solução de referência, sobre um fundo de papel branco.
- Quando a cor da amostra for idêntica à cor da solução de referência, registar o tempo decorrido.

Nota:

No decurso do ensaio, a amostra deve-se colocar sempre ao abrigo da luz solar directa.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Interpretação

O tempo de descoloração é o tempo necessário para que a cor do tubo contendo a amostra se torne idêntica à do tubo contendo o padrão. Para um álcool neutro, esse tempo deve ser de, pelo menos, 12 minutos à temperatura de 20 °C.

7.2. Reprodutibilidade

A diferença entre os tempos de descoloração de dois ensaios executados simultaneamente, ou em sucessão rápida, sobre a mesma amostra pelo mesmo analista, em condições idênticas, não deve exceder 2 m.

8. OBSERVAÇÕES

- 8.1. Vestígios de dióxido de manganésio têm um efeito catalizador sobre a reacção: assegurar-se que as pipetas e os tubos utilizados foram cuidadosamente limpos e que só foram utilizados para este efeito. Limpá-los com ácido clorídrico e lavá-los cuidadosamente com água: o vidro não deve conter qualquer vestígio de coloração castanha.
- 8.2. Convém controlar cuidadosamente a qualidade da água utilizada para preparar a solução de permanganato diluída (4.1): a água não deve absorver permanganato. Se for impossível obter a água requerida, convém ferver água destilada e juntar-lhe uma pequeníssima quantidade de permanganato de maneira a obter uma muito ligeira coloração rósea. Esta solução deve ser então arrefecida para ser utilizada na diluição.
- 8.3. Para certas amostras, a descoloração pode-se produzir sem passar pelo matiz exacto da cor da solução de referência.
- 8.4. O ensaio com permanganato pode ser falseado se a amostra de álcool utilizada para análise não foi armazenada num frasco de vidro perfeitamente limpo, fechado por uma rolha de vidro esmerilado que tenha sido lavado com álcool, ou por uma outra rolha envolta em estanho ou alumínio.

Método n.º 4: determinação de teor em aldeídos

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método consiste em determinar o teor em aldeídos do álcool neutro, expresso em acetaldeído.

2. DEFINIÇÃO

O teor em aldeídos, expresso em acetaldeído, é o determinado pelo método especificado.

3. PRINCÍPIO

A cor tomada pela amostra após reacção com o reagente de Schiff é comparada com a cor das soluções padrão que têm um teor conhecido em acetaldeído.

4. REAGENTES

Cloridrato de p-rosanilina (fucsina básica)

Sulfito de sódio ou metabissulfito de sódio, isentos de água.

Ácido clorídrico de densidade ($\rho^{20} = 1,9$ g/ml).

Carvão activado em pó.

Solução de amido, preparada através da dispersão de 1 g de amido e 5 mg de HgI_2 (conservante) em água fria, seguida da adição de 500 ml de água em ebulição, cozimento durante 5 minutos, arrefecimento e filtração.

Solução de iodo a 0,05 mol/l.

1-amino-etanol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{OH}$] ($p_m = 61,08$ g).

Preparação do reagente de Schiff:

- dissolver, num balão aferido de 2 000 ml, 5,0 g de cloridrato de p-rosanilina pulverizado em cerca de 1 000 ml de água quente,
- colocar num banho-maria até à dissolução completa,
- dissolver 30 g de sulfito de sódio (ou uma quantidade equivalente de metabissulfito de sódio), anidro, em cerca de 200 ml de água e adicionar à solução arrefecida de p-rosanilina,
- deixar repousar durante cerca de 10 minutos,
- juntar 60 ml de ácido clorídrico ($\rho = 1,19$ g/ml),
- quando se observar a descoloração da solução — poderá persistir uma ligeira coloração acastanhada, que não tem qualquer importância para as operações posteriores — completar com água até ao traço de referência,
- se necessário, filtrar sobre uma pequena porção de carvão activado, num filtro de pregas, até ao desaparecimento total da cor da solução.

Notas:

1. O reagente de Schiff deve ser preparado, pelo menos, 14 dias antes da primeira utilização.
2. O teor de SO_2 livre do reagente deve-se situar entre 2,8 e 6,0 mmol/100 ml; o seu valor de pH deve ser próximo de 1.

Determinação de teor de SO_2 livre:

- pipetar 10 ml de reagente de Schiff para um Erlenmeyer de 250 ml,
 - juntar 200 ml de água,
 - adicionar 5 ml de solução de amido,
 - titular com a solução de iodo a 0,05 mol/l até ao ponto final de viragem tendo como indicador o amido,
- no caso de o teor de SO_2 livre se situar abaixo do limite mínimo indicado,
- adicionar uma quantidade adequada de sulfito de sódio ou metabissulfito de sódio (0,126 g de $\text{Na}_2\text{SO}_3/100$ ml de reagente, por cada mole de SO_2 em falta),
 - se o teor de SO_2 livre exceder o valor máximo indicado, insuflar ar na solução.

Cálculo de teor de SO_2 livre no reagente:

mmol de SO_2 livre/100 ml de reagente =

$$= \frac{\text{volume utilizado (ml) de solução de iodo (0,05 mol/l)} \cdot 3,2 \cdot 100}{64 \cdot 10}$$

$$= \frac{\text{volume utilizado (ml) de solução de iodo (0,05 mol/l)}}{2}$$

Nota importante:

Se forem adoptadas outras modalidades de preparação do reagente de Schiff, é conveniente verificar a sensibilidade do reagente, que deve ser tal que, aquando do ensaio:

- não apareça qualquer coloração com o álcool testemunho isento de aldeídos,
- a coloração cor-de-rosa deve ser perceptível a partir de 0,1 g acetaldeído/hl álcool a 100 % vol.

3. Purificação do 1-amino-etanol de origem comercial

- Dissolver completamente 5 g de 1-amino-etanol em cerca de 15 ml de etanol absoluto.
- Adicionar cerca de 50 ml de éter dietílico isento de água (precipitação do 1 -amino-etanol).
- Guardar no frigorífico durante várias horas.
- Filtrar os cristais obtidos, lavando com éter dietílico isento de água.
- Secar durante 3 a 4 horas num exsiccador com ácido sulfúrico, sob vácuo ligeiro.

Nota:

Os cristais de 1-amino-etanol purificado são brancos, se assim não for, deve-se repetir o processo de recristalização.

5. EQUIPAMENTO

- 5.1. Tubos para calorimetria de 20 ml, munidos de rolha de vidro esmerilado.
- 5.2. Pipetas de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 ml.
- 5.3. Banho termostático regulado para $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 5.4. Espectrofotómetro com células de 50 mm de percurso óptico.

6. MODO OPERATÓRIO

6.1. Nota prévia

A amostra a utilizar no presente método para a determinação de teor de aldeídos deve possuir uma percentagem-volume de álcool de, pelo menos, 90 %. No caso de esta condição não se verificar, é necessário proceder ao aumento daquela percentagem, mediante a adição de etanol isento de aldeídos.

6.2. Curva de calibração,

- pesar rigorosamente, numa balança analítica, 1,3860 g de 1-amino-etanol purificado e seco;
- dissolver numa pequena porção de etanol isento de aldeídos. Transferir para uma balão aferido de 1 000 ml e completar até ao traço de referência com o mesmo álcool, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solução contém 1 g de acetaldeído por litro,
- preparar duas séries de 10 soluções diluídas, com teores de acetaldeído compreendidos entre 0,1 e 1,0 mg/100 ml,
- determinar o coeficiente de extinção de cada uma das soluções, de acordo com o processo descrito em 6.3, e traçar a respectiva curva.

6.3. Determinação do teor de aldeídos:

- Pipetar 5 ml de amostra para um tubo de ensaio para colorimetria;
- adicionar 5 ml de água e misturar, mantendo a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- do mesmo modo, preparar uma solução em branco com 5 ml de etanol a 96 % vol isento de aldeídos, adicionar 5 ml de água e misturar, mantendo a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- juntar a cada tubo 5 ml de reagente de Schiff, tapando com a rolha esmerilada e agitando bem,
- colocar durante 20 minutos num banho-maria, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- transferir para as células do espectrofotómetro,
- determinar os coeficientes de extinção a 546 nm .

Notas:

1. Em cada determinação de teor de aldeídos, deve-se verificar a aplicabilidade da curva de calibração, comparando com soluções de referência. Se necessário, traçar uma nova curva.
2. Deve-se verificar se a solução em branco se mantém incolor.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Fórmula e método de cálculo

Construir a curva representando as variações da densidade óptica em função do teor em acetaldeído e determinar na curva o teor da amostra.

O teor em aldeídos, expresso em g de acetaldeído por hl de etanol a 100 % vol é dado pela formula

$$\frac{100 \cdot A}{T}$$

na qual:

A = Teor de acetaldeído da amostra, expresso em g/hl, calculado a partir da curva de calibração.

T = Teor alcoólico volumétrico da amostra determinado segundo o método n.º 1.

7.2. Repetibilidade

A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra, em condições idênticas, não deve exceder 0,1 g de aldeído por hl de etanol a 100 % vol.

Método n.º 5: determinação de teor em álcoois superiores

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Trata-se de um método de determinação de teor em álcoois superiores de álcool neutro, expresso em 2-metil-1-propanol.

2. DEFINIÇÃO

O teor em álcoois superiores, expresso em 2-metil-1-propanol, é o teor determinado pelo presente método.

3. PRINCÍPIO

As absorvências dos complexos corados resultantes de reacção dos álcoois superiores com um aldeído aromático em ácido sulfúrico diluído a quente (reacção de Komarowsky) determinam-se a 500 nm com uma correcção, no caso da presença de aldeídos na amostra, e comparam-se com a coloração obtida por reacção do 2-metil-1-propanol, nas mesmas condições.

4. REAGENTES

4.1. Soluções de aldeído salicílico a 1 %, em massa, preparado pela adição de 1 g de aldeído salicílico a 99 g de etanol a 96 % vol (isento de óleo de linhaça).

4.2. Ácido sulfúrico concentrado ($\rho_{20} = 184$ g/ml).

4.3. 2-metil-1-propanol.

4.4. Soluções padrão de 2-metil-1-propanol

Diluir o metil-2-propanol-1 (4.3) numa solução aquosa de etanol a 96 % vol a fim de obter uma série de soluções padrão, contendo respectivamente 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0 g de 2-metil-1-propanol por hl de solução.

4.5. Soluções padrão de acetaldeído

Preparar as soluções padrão de acetaldeído conforme o estabelecido no ponto 6.2 do método n.º 4.

4.6. Etanol a 96 % vol, isento de álcoois superiores e de aldeídos.

5. EQUIPAMENTO

- 5.1. Espectrofotómetro UV-VIS permitindo determinar a absorvência de solução 560 nm.
- 5.2. Cubas de espectrofotómetro com 10,20 e 50 mm de percurso óptico.
- 5.3. Banho termostático regulável a 20 °C ± 0,5 °C.
- 5.4. Tubos de ensaio de vidro resistente de cerca de 50 ml, com rolha esmerilada (pyrex ou equivalente), com parede espessa, para colorimetria.

6. MODO OPERATÓRIO

6.1. Teor em aldeídos

Determinar o teor da amostra em aldeídos, expresso em acetaldeído, pelo método n.º 4.

6.2. Curva de calibração: metil-2-propanol-1

Retirar com uma pipeta 10 ml de cada uma das soluções padrão de 2-metil-1-propanol (4.4) e introduzi-los em tubos de ensaio de 50 ml munidos cada um de uma rolha esmerilada. Retirar com uma pipeta 1 ml de solução de aldeído salicílico (4.1) e introduzi-lo nos tubos; juntar 20 ml de ácido sulfúrico (4.2). Misturar cuidadosamente o conteúdo dos tubos por inversão (tendo em atenção levantar a rolha, de vez em quando). Deixar repousar à temperatura ambiente durante 10 minutos e meter depois num banho termostático (5.3) a 20 °C ± 0,5 °C. Após 20 minutos deitar o conteúdo dos tubos nas cubas de espectrofotometria.

Exactamente 30 minutos após se ter adicionado o ácido sulfúrico, determinar a absorção das soluções a 560 nm, utilizando a água da cuba de referência do espectrofotómetro.

Estabelecer uma curva dos valores de absorvência em função da concentração em 2-metil-1-propanol.

6.3. Curva de calibração: aldeídos

Repetir a operação descrita no ponto 6.2 substituindo os 10 ml de cada uma das soluções de referência de 2-metil-1-propanol por 10 ml da solução de referência de acetaldeído.

Estabelecer uma curva dos valores de absorvência a 560 nm em função da concentração em acetaldeído.

6.4. Determinação da amostra

Repetir a operação descrita no ponto 6.2 substituindo os 10 ml das soluções de referência de 2-metil-1-propanol por 10 ml de amostra.

Determinar a absorvência da amostra.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Fórmula e método de cálculo

7.1.1. Corrigir o valor de absorvência da amostra, subtraindo-lhe o valor da absorvência correspondente ao teor em aldeídos da amostra (determinação a partir da curva de calibração construída conforme o estabelecido no ponto 6.3).

7.1.2. Determinar o teor em álcoois superiores da amostra, expresso em 2-metil-1-propanol, por recurso à curva de calibração construída conforme o estabelecido no ponto 6.2, mas utilizando o seu valor corrigido (7.1.1).

7.1.3. O teor em álcoois superiores, expresso em gramas, de 2-metil-1-propanol por hl de etanol a 100 % vol, é dado pela seguinte fórmula:

$$\frac{A \cdot 100}{T}$$

na qual:

A = Teor em álcoois superiores da amostra, calculado conforme o estabelecido no ponto 7.1.2.

T = Teor alcoólico volumétrico da amostra, determinado segundo o método n.º 1.

7.2. Repetibilidade

A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e nas mesmas condições, não deve exceder 0,25 g/hl de etanol a 100 % vol.

Método n.º 6: determinação da acidez total

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método permite determinar a acidez total do álcool neutro, expressa em ácido acético.

2. DEFINIÇÃO

A acidez total, expressa em ácido acético, é determinada pelo método especificado.

3. PRINCÍPIO

Após desgazeificação, a amostra é titulada com a ajuda de uma solução padrão de soda e a acidez é expressa em ácido acético.

4. REAGENTES

4.1. Soluções de hidróxido de sódio a 0,01 mol/l e 0,1 mol/l, guardadas de modo a reduzir ao mínimo o contacto com o ar.

4.2. Solução de carmim de indigo (A)

— Pesar 0,2 g de carmim de indigo;

— dissolver em 40 ml de água, completando com etanol até perfazer 100 g. Solução de vermelho de fenol (B)

— Pesar 0,2 g de vermelho de fenol;

— dissolver em 6 ml de solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol/l, diluindo com água num balão aferido de 100 ml até ao traço de referência.

5. EQUIPAMENTO

5.1. Bureta ou titulador automático.

5.2. Pipeta de 100 ml.

5.3. Balão de fundo redondo de 250 ml com rolha esmerilada.

5.4. Condensador de refluxo com esmerilado.

6. MODO OPERATÓRIO

— Pipetar 100 ml de amostra para um balão de fundo redondo de 250 ml;

— juntar alguns reguladores de ebulição e aquecer rapidamente, sob refluxo, até à ebulição,

— adicionar à solução quente uma gota da solução A e uma gota da solução B,

— titular imediatamente com uma solução de hidróxido de sódio a 0,01 mol/l, até se observar a primeira mudança de cor, de amarelo-esverdeado para violeta.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Fórmula e método de cálculo

A acidez total, expressa em gramas de ácido acético por hl de etanol a 100 % vol, é dada pela fórmula:

$$\frac{V \cdot 60}{T}$$

na qual:

V = número de ml de solução de soda a 0,01 mol/l necessário para a neutralização.

T = teor alcoólico volumétrico da amostra, determinado pelo método n.º 1.

7.2. Repetibilidade

A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, não deve exceder 0,1 g/hl de etanol a 100 % vol.

Método n.º 7: determinação do teor em ésteres**1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO**

O método consiste em determinar o teor em ésteres do álcool neutro, expresso em acetato de etilo.

2. DEFINIÇÃO

O teor em ésteres é o teor determinado pelo método especificado e expresso em acetato de etilo.

3. PRINCÍPIO

Em presença de cloreto de hidroxilamónio em solução alcalina, os ésteres reagem quantitativamente para formar ácidos hidroxámicos; em presença de iões férricos em solução ácida, esses ácidos formam complexos corados. Mede-se a densidade óptica destes complexos a 525 nm.

4. REAGENTES

- 4.1. Ácido clorídrico a 4 mol/l.
- 4.2. Solução de cloreto férrico a 0,37 mol/l em ácido clorídrico a 1 mol/l.
- 4.3. Solução de cloreto de hidroxilamónio a 2 mol/l, a conservar no frigorífico.
- 4.4. Solução de hidróxido de sódio a 3,5 mol/l.
- 4.5. Soluções padrão de acetato de etilo contendo, respectivamente, 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 g de acetato de etilo por hl de etanol isento de ésteres a 96 % vol.

5. EQUIPAMENTO

- 5.1. Espectrofotómetro de absorção UV-VIS equipado com células de 50 mm de percurso óptico.

6. MODO OPERATÓRIO**6.1. Curva de calibração**

- Pesar rigorosamente, numa balança analítica, 1,0 g de acetato de etilo;
- introduzir num balão aferido de 1 000 ml e completar até ao traço de referência com etanol isento de ésteres, a 20 °C,
- preparar uma série de diluição em duas etapas, de modo a obter 20 soluções com um teor de referência de acetato de etilo compreendidos entre 0,1 e 2,0 mg/100 ml da solução,
- determinar o coeficiente de extinção de cada uma das soluções, de acordo com o processo descrito em 6.2, e traçar a respectiva curva.

6.2. Determinação do teor de ésteres

- Pipetar 10 ml de amostra para um tubo de ensaio com rolha esmerilada;
- adicionar 2 ml de solução de cloreto de hidroxilamónio,
- do mesmo modo, preparar uma solução em branco, mediante a adição de 2 ml de cloreto de hidroxilamónio a 10 ml de etanol a 96 % vol isento de ésteres, num tubo de ensaio,
- adicionar a cada tubo 2 ml de solução de hidróxido de sódio, tapando com as rolhas esmeriladas e agitando bem,
- conservar durante 15 minutos num banho termostático a 20 °C,
- juntar 2 ml de ácido clorídrico a cada tubo e agitar brevemente,
- adicionar 2 ml de solução de cloreto de ferro (III), agitando bem,
- encher as células de leitura,
- determinar os coeficientes de extinção a 525 nm.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Fórmula e método de cálculo.

Estabelecer uma curva das densidades ópticas das soluções padrão, em função do seu teor.

O teor de ésteres (expresso em acetato de etilo = A) correspondente ao coeficiente de extinção é determinado a partir do gráfico e calculado pela fórmula:

$$\frac{A \cdot 100}{T}$$

e indicado em g/hl de etanol a 100 % vol.

T = teor de álcool na amostra em % vol determinado segundo o método n.º 1.

7.2. Repetibilidade

A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, não deve exceder 0,1 g de éster por hl de etanol a 100 % vol, expresso em acetato de etilo.

Método n.º 8: determinação do teor em bases azotadas voláteis

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método consiste em determinar o teor em bases azotadas voláteis dos álcoois neutros, expresso em azoto.

2. DEFINIÇÃO

O teor em bases azotadas voláteis é o teor, expresso em azoto, que é determinado pelo método especificado.

3. PRINCÍPIO

Faz-se evaporar a amostra até obter um baixo volume em presença de ácido sulfúrico, e determina-se, em seguida, o teor em amoníaco pelo método de microdifusão de Conway.

4. REAGENTES

4.1. Ácido sulfúrico, 1 mol/l.

4.2. Solução indicadora de ácido bórico: dissolver 10 g de ácido bórico, 8 mg de verde de bromocresol e 4 mg de vermelho de metilo em propanol-2 a 30 % vol e ajustar para 1 000 ml adicionando propanol-2 a 30 % vol.

4.3. Solução de hidróxido de potássio 500 g/l, isento de anidrido carbónico.

4.4. Ácido clorídrico, 0,02 mol/l.

5. EQUIPAMENTO

5.1. Cápsula de evaporação de capacidade suficiente para receber uma amostra de 50 ml.

5.2. Banho-maria.

5.3. Vaso de Conway munido de uma tampa hermética: para a descrição e dimensões aconselhadas, ver a figura 1.

5.4. Microbureta de 20,5 ml, graduada a 0,01 ml.

6. MODO OPERATÓRIO

6.1. Introduzir, com a ajuda de uma pipeta, 50 ml de amostra (no caso de se prever um teor em azoto inferior a 0,02 g/hl de amostra, introduzir-se-á 200 hl de amostra) numa cápsula de vidro, juntas 1 ml de ácido sulfúrico mol/l (4.1), colocar a cápsula (5.1) em banho-maria (5.2) e evaporar até obter um resíduo de cerca de 1 ml.

- 6.2. Introduzir, com a ajuda de uma pipeta, 1 ml da solução indicadora de ácido bórico (4.2) no vaso interno do reactor de Conway (5.3) e lavar o resíduo líquido da evaporação (6.1) no vaso externo. Inclinare ligeiramente o reactor de Conway e juntar cerca de 1 ml de solução de hidróxido de potássio (4.3) no vaso externo, tão rapidamente quanto possível, mas o mais longe possível do conjunto do líquido desse vaso externo. Fechar imediatamente o vaso de Conway, ajustando uma tampa hermética untada de gordura.
- 6.3. Misturar as duas soluções no vaso externo tendo o cuidado de não entornar o líquido de um vaso para o outro. Deixar repousar durante 2 horas.
- 6.4. Titular o amoníaco no vaso interno com a ajuda de uma solução de ácido clorídrico 0,02 mol (4.4), utilizando uma microbureta (5.4), para a neutralização. O volume de ácido utilizado deverá estar compreendido entre 0,2 e 0,9 ml. Seja V_1 , este volume de ácido utilizado, expresso em ml.
- 6.5. Efectuar um ensaio em branco, repetindo as operações descritas nos pontos 6.1 a 6.4, mas substituindo os 50 ml de amostra referidos na secção 6.1 pelo mesmo volume de água. Seja V_0 o volume de ácido clorídrico utilizado, expresso em ml.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Fórmula e método de cálculo

O teor em bases azotadas voláteis, expresso em gramas de azoto por hl de etanol a 100 % vol, é dado pela fórmula:

$$\frac{(V_1 - V_0) \cdot 2\,800}{E \cdot T}$$

na qual:

V_1 = volume, em ml, de ácido clorídrico necessário para neutralizar a amostra.

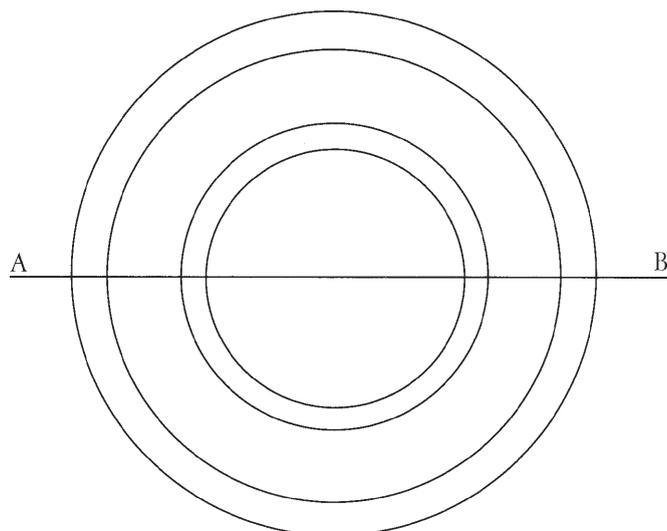
V_0 = volume, em ml, de ácido clorídrico utilizado no ensaio em branco.

T = teor alcoólico volumétrico da amostra, determinado pelo método n.º 1.

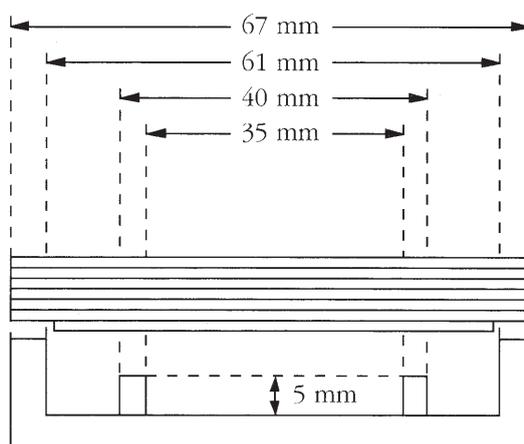
E = volume de amostra utilizada em ml.

7.2. Repetibilidade

A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, não deve exceder 0,05 g por hl de etanol a 100 % vol.



Reactor visto por cima



Corte vertical segundo A-B

As dimensões indicadas as dimensões correntes

Figura 1: reactor de Gonway

Método n.º 9: determinação do teor em Metanol

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método consiste em determinar o teor em metanol do álcool neutro.

2. DEFINIÇÃO

O teor em metanol é o teor em metanol que é determinado pelo método especificado.

3. PRINCÍPIO

A concentração em metanol é determinada por injeção directa da amostra num cromatógrafo em fase gasosa.

4. MODO OPERATÓRIO

Qualquer método de cromatografia gaz-líquido é aceitável desde que a coluna de cromatografia em fase gasosa permita obter, nas condições de execução adoptadas, numa nítida separação dos diversos componentes: metanol, acetaldeído, etanol e acetato de etilo. O limite de detecção do metanol em etanol deve ser inferior a 2 g/hl.

5. REPETIBILIDADE

A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, não deve exceder 2 g de metanol por hl de etanol a 100 % vol.

Método n.º 10: determinação do extracto seco

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método consiste em determinar o teor em resíduo seco dos álcoois neutros.

2. DEFINIÇÃO

Chama-se teor em extracto seco o teor em matéria seca determinado pelo método especificado.

3. PRINCÍPIO

Uma fracção da amostra é seca a 103 °C e determina-se a concentração do resíduo pelo método gravimétrico.

4. EQUIPAMENTO

4.1. Banho-maria fervente.

4.2. Cápsula de evaporação com capacidade suficiente.

4.3. Excicador com sílica gel recentemente activada (ou um excicante equivalente) e dotado de um indicador do grau higrométrico.

4.4. Balança analítica

4.5. Estufa com temperatura regulada a 103 ± 2 °C.

5. MODO OPERATÓRIO

Pesar com precisão, ao décimo de mg, uma cápsula de evaporação limpa e seca (4.2) (M_0); introduzir na cápsula, com o auxílio de uma pipeta, eventualmente em várias vezes, um volume suficiente de amostra (entre 100 e 250 ml) (V_0 ml); colocar a cápsula contendo a amostra em banho-maria fervente (4.1), deixar evaporar; colocar na estufa (4.5), regulada para 103 ± 2 °C, durante 30 minutos colocar depois a cápsula contendo o resíduo num excicador (4.3); deixar arrefecer a cápsula durante 30 minutos, depois pesar, ao décimo de mg, a cápsula contendo o resíduo (M_1)

6. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

6.1. Fórmula e método de cálculo

O teor em extracto seco, expresso em g por hl de etanol a 100 % vol, é dado pela fórmula:

$$\frac{(M_1 - M_0) \cdot 10^7}{V_0 \cdot T}$$

na qual

M_0 = massa, expressa em g, da cápsula limpa e seca.

M_1 = massa, expressa em g, da cápsula contendo o resíduo após dessecação.

V_0 = volume da amostra submetido à dessecação.

T = teor, alcoólico volumétrico da amostra, determinado pelo método n.º 1

6.2. Repetibilidade

A diferença entre o resultado de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, não deve exceder 0,5 g por hl de etanol a 100 % vol.

Método n.º 11: ensaio visando estabelecer a ausência de furfural

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO
O método visa detectar a presença de furfural
2. DEFINIÇÃO
A concentração limite de furfural detectável é o valor determinado pelo método especificado.
3. PRINCÍPIO
A amostra de álcool é misturada com anilina e ácido acético glacial. O aparecimento de uma coloração rosa-salmão durante os 20 minutos a seguir à mistura indica a presença de furfural.
4. REAGENTES
 - 4.1. Anilina recentemente destilada
 - 4.2. Ácido acético glacial
5. EQUIPAMENTO
Tubo de ensaio munido de rolha de vidro esmerilado
6. MODO OPERATÓRIO
Num tubo de ensaio (5), introduzir com uma pipeta 10 ml da amostra; juntar 0,5 ml de anilina e 2 ml de ácido acético glacial; agitar o tubo a fim de misturar bem os reagentes.
7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS
 - 7.1. Interpretação do ensaio
Se aparece uma coloração rosa-salmão antes de 20 minutos, o ensaio é considerado como positivo, e a amostra contém furfural.
 - 7.2. Observações
Os resultados de dois ensaios efectuados simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, devem ser idênticos.

Método n.º 12: ensaio de absorvência no ultravioleta

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO
O presente método destina-se a determinar a permeabilidade do álcool neutro.
2. PRINCÍPIO
A permeabilidade óptica da amostra na gama de comprimento de onda compreendida entre 270 nm e 220 nm, é medida em comparação com uma substância de referência definida possuindo uma grande permeabilidade óptica.
3. EQUIPAMENTO
 - 3.1. Espectrofotómetro UV-VIS adequado para determinações no ultravioleta e no visível.
 - 3.2. Células de quartzo, com 10 mm de percurso óptico.
4. REAGENTES
 η -Hexano de qualidade para espectroscopia
5. MODO OPERATÓRIO
 - Passar uma célula limpa com a solução em estudo, enchendo-a de seguida com a mesma solução. Secar a célula antes de introduzir no espectrofotómetro.
 - Proceder de modo idêntico para a(s) célula(s) destinada(s) à substância de referência (η -hexano).
 - Determinar os coeficientes da extinção e elaborar o gráfico correspondente.

6. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Os coeficientes de extinção determinados a 270, 240, 230 e 220 nm não devem exceder os valores 0,02, 0,08, 0,18 e 0,3, respectivamente.

A curva de absorvência deverá apresentar um traço liso e uniforme.

Método n.º 13: determinação do teor de ^{14}C do etanol

1. MÉTODO PARA A VERIFICAÇÃO DA ORIGEM DO ÁLCOOL

A determinação do teor de ^{14}C do etanol permite estabelecer a distinção entre o álcool proveniente de matérias-primas fósseis (denominado álcool de síntese) e o álcool proveniente de matérias-primas não fósseis (denominado álcool de fermentação).

2. DEFINIÇÃO

Por teor de ^{14}C entende-se o valor de ^{14}C determinado pelo método especificado.

O teor natural de atmosfera de ^{14}C proveniente da atmosfera (valor de referência) assimilado pelas plantas vivas não é constante. Em consequência, o valor de referência é, de cada vez, determinado a partir do etanol proveniente de matérias-primas dos últimos períodos de crescimento. Este valor de referência, denominado valor anual de referência, é determinado, através de análises interlaboratoriais organizadas pelo Bureau communautaire de référence e o Centro Comunitário de Investigação de Ispra.

3. PRINCÍPIO

O teor de ^{14}C de amostras que contenham uma percentagem-massa de etanol não inferior a 85 % é determinado directamente num contador de cintilação líquida.

4. REAGENTES

4.1. Cintilador à base de tolueno

5,0 g de 2,5-difeniloxazolo (PPO)

0,5 g de p-bis-[4-metil-5-feniloxazol-2-il]-benzeno (dimetil-POPOP) em 1 l p.a. de tolueno de qualidade analítica.

Podem-se também utilizar cintiladores à base de tolueno de origem comercial, prontos a utilizar, que possuam uma composição idêntica.

4.2. Padrão de ^{14}C

n-Hexadecano marcado com ^{14}C , com uma actividade aproximada de $1 \cdot 10^6$ dpm/g (cerca de $1,67 \cdot 10^6$ cBq/g) e uma precisão de actividade garantida de $\pm 2\%$

4.3. Etanol isento de ^{14}C

Álcool de síntese, proveniente de matérias-primas fósseis, com uma percentagem-massa de etanol não inferior a 85 %, para a determinação do ruído de fundo.

4.4. Álcool de matérias-primas não fósseis do último período de crescimento com uma percentagem-massa de etanol não inferior a 85 %, como material de referência.

5. EQUIPAMENTO

5.1. Contador de cintilação líquida de vários canais, equipado com um sistema de cálculo e com possibilidade de padronização automática externa, bem como indicação da distribuição dos canais (na maioria dos casos, utilizam-se três canais de medida e dois canais externos de padronização).

5.2. Frascos de contagem com baixo teor de hidróxido de potássio, adequados para o aparelho em causa e munidos de tampas roscadas revestidas internamente com polietileno.

5.3. Pipetas de 10 ml.

5.4. Sistema automático de dosagem, adequado para amostras de 10 ml.

5.5. Balões de fundo redondo de 250 ml, com esmerilado.

- 5.6. Dispositivo para a destilação do álcool, munido de um sistema de aquecimento.
- 5.7. Microsringa de 50 µl.
- 5.8. Picnómetros de 25 e 50 ml, munidos de funil.
- 5.9. Termóstato com uma temperatura constante de $\pm 0,01$ °C.
- 5.10. Tabelas alcoométricas conformes à Directiva 76/766/CEE do Conselho, de 27 de Julho de 1976, respeitante à aproximação das legislações dos Estados-Membros relativas às tabelas alcoométricas publicadas pela Comissão das Comunidades Europeias (ISBN 92-825-0146-9).

6. MODO OPERATÓRIO

6.1. Optimização do aparelho

O ajuste do aparelho deverá efectuar-se de acordo com as instruções do fabricante. As condições óptimas de operação correspondem a um valor máximo do quociente E^2/B , em que:

E = eficiência de contagem (efficiency)

B = ruído de fundo do aparelho (background).

Proceder-se-á à optimização de dois canais, destinando-se o terceiro às operações de controlo.

6.2. Selecção dos frascos de contagem

Encher um número de frascos de contagem superior ao necessário com 10 ml de álcool de síntese isento de ^{14}C e 10 ml de cintilador à base de tolueno, procedendo às determinações de cintilação num intervalo de tempo mínimo de 4×100 minutos. Os frascos que exibam um desvio superior a ± 1 % relativamente ao valor médio deverão ser rejeitados. No processo de selecção, devem-se utilizar apenas frascos de contagem novos e provenientes do mesmo lote.

6.3. Determinação da relação de canais para o padrão externo (ESKV)

A par do ajuste dos canais referido em 6.1, o cálculo do valor correspondente à distribuição dos canais externos de padronização (ESKV) é efectuado por intermédio do respectivo programa de cálculo, aquando da determinação da eficiência de contagem. Como padrão externo, deve-se utilizar Césio-137, que se encontra já incorporado no aparelho.

6.4. Preparação da amostra

As amostras a analisar deverão possuir um teor de etanol não inferior a 85 %, encontrar-se isentas de impurezas susceptíveis e apresentar uma absorvência inferior a 450 nm. No que se refere ao processo de concentração das amostras, verifica-se que uma única destilação é, na maioria dos casos, suficiente. A pequena fracção de aldeídos e ésteres eventualmente presente no destilado não interfere no processo posterior. O destilado é recolhido directamente num picnómetro, determinando-se o teor alcoólico da amostra por recurso às tabelas de álcoois oficiais.

7. MEDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM O PADRÃO EXTERNO

- 7.1. As amostras que possuam um coeficiente de extinção mais baixo, preparadas de acordo com o processo descrito em 6.4, que apresentem um valor de ESKV da ordem de 1,8, podem ser medidas por recurso à distribuição dos canais externos de padronização, de acordo com a eficiência de contagem:

7.2. MODO OPERATÓRIO

Pipetar 10 cm³ de amostra preparada de acordo com o método descrito em 6.4, para cada frasco de contagem anteriormente seleccionado. Adicionar 10 cm³ de cintilador à base de tolueno, por recurso a um dispositivo de dosagem automática. Proceder à homogeneização das amostras, agitando os frascos de modo a que o conteúdo não atinja a camada de polietileno das tampas. Do mesmo modo, pipetar para um frasco de contagem etanol de origem fóssil, isento de ^{14}C , para a determinação do ruído do aparelho. Com vista ao controlo do valor de referência de ^{14}C , dever-se-á preparar um duplicado de etanol do último período de crescimento, a adicionar a um frasco de contagem que contenha o padrão interno referido em 8.

As primeiras determinações devem abranger as amostras para controlo do valor de referência, bem como as amostras destinadas à determinação do ruído do aparelho. Não se deve proceder a mais de dez determinações em cada série de amostras. O tempo de análise total para cada amostra é de, pelo menos, 2×100 minutos, repartidos em fracções de 100 minutos, com vista a prever eventuais oscilações do aparelho ou outras perturbações (cada ciclo compreende, assim, um intervalo de medida de 100 minutos por amostra).

As amostras destinadas às determinações do ruído e controlo do valor de referência devem-se renovar de 4 em 4 semanas.

O método descrito necessita de uma quantidade reduzida de material e permite uma considerável poupança de tempo, sendo particularmente adequado para laboratórios de rotina com um número elevado de amostras para análise.

Nas amostras com coeficiente de extinção mais baixo (valor de ESKV da ordem de 1,8), a alteração deste valor não tem consequências significativas, no que se refere à eficiência de contagem. Assim, se esta alteração for da ordem de $\pm 5\%$ rel., pode-se utilizar nos cálculos o mesmo valor de eficiência de contagem. Nas amostras com um coeficiente de extinção superior, nomeadamente amostras que contenham álcool desnaturado, a eficiência de contagem pode ser verificada por recurso à curva de; correcção relativa àqueles coeficientes. No caso de não se ter acesso a um programa de cálculo, deve-se determinar a eficiência de contagem com rigor, por recurso a um padrão interno.

8. MEDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM UM PADRÃO INTERNO DE ^{14}C HEXADECANO

8.1. MODO OPERATÓRIO

As medições referentes às amostras de controlo (álcool de origem não fóssil), bem como às amostras em estudo devem-se efectuar em duplicado. Deve-se introduzir um duplicado de cada amostra nos frascos de contagem não seleccionados, juntando uma quantidade rigorosa (30 μl) de hexadecano marcado com ^{14}C (padrão interno), que fornece uma actividade adicional de cerca de 26 269 dpm/gC (43 782 cBq/gC, aproximadamente). No que se refere à preparação das restantes amostras e aos respectivos tempos de medida, deve-se proceder de acordo com a descrição fornecida em 7.2, devendo-se, no caso das amostras que contenham o padrão interno, limitar o tempo de medida a cerca de 5 minutos, regulando a pré-contagem para 10^5 impulsos. Por cada série de determinações (10 amostras), devem-se preparar duplicados para controlo do valor de referência e determinação do ruído de fundo, a efectuar no início da referida série.

8.2. Manuseamento do padrão interno e dos frascos de contagem

Com vista a evitar quaisquer contaminações durante o processo de medição com o padrão interno, a preparação das amostras e as determinações devem-se efectuar num local afastado dos locais de armazenagem e manuseamento das restantes amostras. Após as determinações, os frascos seleccionados na determinação do ruído de fundo poderão ser utilizados de novo. As tampas de rosca e os frascos utilizados nas medições com o padrão interno devem ser rejeitados.

9. CÁLCULOS

9.1. A unidade de actividade de uma substância radioactiva é o Becquerel (1 Bq = 1 desintegração/s).

A indicação da radioactividade específica é fornecida em Becquerel por grama de carbono (Bq/gC).

Com vista a obter valores fiáveis, é conveniente apresentar os resultados em centi-Becquerel (cBq/gC).

Podem-se utilizar as definições e fórmulas de cálculo apresentadas na bibliografia menos recente, expressas em dpm. Para converter a centi-Becquerel os valores expressos em dpm, basta multiplicá-los pelo factor 100/60.

9.2. Cálculo com o padrão externo

$$\text{cBq/g C} = \frac{(\text{cpm}_{\text{pr}} - \text{cpm}_{\text{NE}}) \cdot 1,918 \cdot 100}{V \cdot F \cdot Z \cdot 60}$$

9.3. Cálculo com o padrão interno

$$\text{cBq/g C} = \frac{(\text{cpm}_{\text{pr}} - \text{cpm}_{\text{NE}}) \cdot \text{dpm}_{\text{IS}} \cdot 1,918 \cdot 100}{(\text{cpm}_{\text{IS}} - \text{cpm}_{\text{pr}}) \cdot V \cdot F \cdot 60}$$

9.4. Significado dos símbolos:

cpm_{pr} = taxa de contagem relativa à amostra, obtida através da média das determinações totais.

cpm_{NE} = taxa de impulso correspondente ao ruído do aparelho, determinada de modo idêntico.

cpm_{15} = taxa de contagem referente à amostra com padrão interno.

dpm_{15} = quantidade de padrão interno adicionado (radioactividade de calibração, expressa em dpm).

V = volume de amostra, expresso em cm^3 .

F = teor de álcool puro, expresso em gramas por cm^3 .

Z = eficiência de contagem correspondente ao valor de ESKV.

1,918 = gramas de álcool/1 g de carbono.

10. PRECISÃO DO MÉTODO

10.1. Repetibilidade (r)

$$r = 0,632 \text{ cBq/gC}; S_r = \pm 0,223 \text{ cBq/gC}$$

10.2. Reprodutibilidade (R)

$$R = 0,821 \text{ cBq/gC}; S_R = \pm 0,290 \text{ cBq/gC}$$
