



COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS

Bruxelas, 4.9.2002
COM(2002) 485 final

2002/0216 (COD)

Proposta de

REGULAMENTO DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

relativo aos detergentes

(apresentada pela Comissão)

EXPOSIÇÃO DE MOTIVOS

Artigo 1.º – Objectivos

O presente regulamento tem por objectivo fundamental permitir a livre circulação dos detergentes no mercado interno. Actualiza, nomeadamente, as directivas em vigor relativas aos detergentes no que diz respeito à biodegradabilidade dos tensioactivos e à protecção do ambiente em relação a esta questão fundamental. Os novos ensaios de biodegradabilidade propostos asseguram um nível mais elevado de protecção do ambiente e ao mesmo tempo são aplicáveis a todos os tipos de tensioactivos nos detergentes. Além disso, as exigências especificadas na Recomendação 89/542/CEE da Comissão relativa à rotulagem de detergentes e produtos de limpeza e o fornecimento de informações específicas aos consumidores sobre a presença nos detergentes de substâncias utilizadas em perfumaria passam a ser obrigatórios para os produtos abrangidos pelo presente regulamento.

Artigo 2.º e Anexo I – Definições

A definição proposta para "detergente" alarga o âmbito da legislação existente, a fim de cobrir outras utilizações semelhantes abrangidas pelos objectivos da presente legislação, tendo em conta a experiência adquirida pelos Estados-Membros na sua aplicação.

Introduz uma definição de tensioactivos, que não existia na legislação existente.

São dadas definições dos conceitos de biodegradação tratados no regulamento, na medida em que são úteis para uma aplicação correcta das suas disposições.

Por fim, fornecem-se igualmente outras definições (por exemplo, "limpeza", "lavagem", "substância", "preparação", "introdução no mercado", etc.) que possam ser úteis para a aplicação do presente regulamento.

Artigos 3.º a 7.º – Limitações à introdução no mercado

Estes artigos fazem referência explícita às exigências relativas à proibição de introdução de substâncias no mercado e às condições para a concessão de derrogações.

Considera-se adequado prever um período de transição de dois anos, a contar da data de entrada em vigor do regulamento, para permitir que os fabricantes (um termo que, no presente texto, designa também os importadores) das substâncias em causa possam solicitar derrogações.

A hierarquia dos ensaios baseia-se em preocupações ambientais e ao mesmo tempo procura reduzir as despesas dos operadores económicos, na medida em que apenas uma parte das substâncias em causa deverá ser submetida a toda a série de ensaios adequados. Será necessária apenas para essas substâncias.

A concessão de derrogações para as substâncias não aprovadas nos ensaios de tipo "biodegradabilidade final", tal como estabelecida no Anexo III, é autorizada, após pedido explícito dos fabricantes, por uma decisão da Comissão, adoptada caso a caso através de um procedimento de comitologia.

A concessão de derrogações está sujeita ao cumprimento dos requisitos de biodegradabilidade primária fixados no Anexo II e depende da avaliação das informações suplementares a fornecer nos termos do Anexo IV.

Foi considerado adequado remeter neste artigo para outros instrumentos legislativos, como a Directiva 76/769/CEE, ao abrigo dos quais as substâncias abrangidas pelo presente regulamento poderão ser objecto de limitações à introdução no mercado, por exemplo, os que estão relacionados com as decisões ou recomendações Parcom.

Pretende-se que, ao invés da situação actual, que depende muito das iniciativas dos Estados-Membros, a tónica recaia sobre a responsabilidade dos fabricantes, os quais terão de zelar pela realização de todos os ensaios pertinentes.

Artigo 8.º – Obrigações dos Estados-Membros

Considera-se fundamental para os objectivos do regulamento estabelecer com precisão as principais acções que são da responsabilidade directa das autoridades competentes nomeadas nos Estados-Membros, para além das previstas no artigo 3.º no que diz respeito às limitações à introdução no mercado.

Tal como na legislação anterior, os Estados-Membros devem notificar a lista de laboratórios autorizados a efectuar os ensaios de referência previstos nos Anexos II e III.

Artigo 9.º – Obrigações dos fabricantes

Os fabricantes de detergentes e/ou de tensioactivos para detergentes deverão colocar à disposição das autoridades nacionais as fichas técnicas correspondentes a todas as substâncias em causa. Os Estados-Membros devem adoptar todas as medidas úteis, incluindo acções práticas, para assegurar o respeito desta disposição.

Continua a ser da responsabilidade dos fabricantes de detergentes não introduzir no mercado as preparações detergentes que contenham tensioactivos não conformes e assegurar que toda a documentação técnica necessária esteja disponível.

Artigo 10.º – Medidas de controlo

As autoridades competentes dos Estados-Membros deverão ter a possibilidade de aplicar medidas de controlo, a fim de garantir o cumprimento, pelos fabricantes, do presente regulamento.

Artigo 11.º e Anexo VIII – Rotulagem e ficha de informação relativa aos ingredientes

Este artigo e o anexo correspondente conservam as actuais disposições em matéria de rotulagem, uma vez que aos mesmas continuarão em vigor. Ao mesmo tempo, e de forma a ter em conta o desenvolvimento introduzido pela Recomendação 89/542/CEE relativa à rotulagem de detergentes e produtos de limpeza, passam a ser vinculativas as disposições estabelecidas nos artigos 2.º e 3.º

A Recomendação produziu bons resultados, na medida em que foi alto o nível de cumprimento na maior parte dos Estados-Membros. No entanto, a presente proposta constitui uma boa oportunidade para combinar as regras de rotulagem com outras regras relativas à introdução de detergentes no mercado.

Esta transição deve ser considerada como um êxito da Recomendação e não deve de modo algum ser interpretada como uma atitude contra os acordos voluntários. A Recomendação 98/480/CE da Comissão, relativa a um código de boa prática ambiental respeitante aos detergentes para a roupa de uso doméstico, mantém um carácter distinto por dizer respeito a domínios que não são abrangidos pelo presente regulamento.

Tendo em conta a importância crescente das substâncias utilizadas em perfumaria e dos agentes conservantes, estes são incluídos como um novo elemento em relação à Recomendação 89/542/CEE.

Inclui-se uma nova disposição, que obriga os fabricantes de detergentes a colocar à disposição dos profissionais de saúde uma lista exaustiva dos ingredientes dos detergentes, a fim de auxiliar os médicos nas suas investigações sobre a relação de causalidade entre o desenvolvimento de uma reacção alérgica e a exposição a uma determinada substância química.

Artigo 12.º – Procedimento de comitologia

O procedimento de comitologia proposto é um procedimento de regulamentação, tal como estabelecido na Decisão 1999/468/CE.

Artigo 13.º – Adaptação dos anexos

Propõe-se que a revisão dos Anexos I a IX obedeça ao procedimento de comitologia, dado que estes anexos dizem respeito a aspectos técnicos e científicos e não afectam a hierarquia fundamental instituída no articulado.

O procedimento de comitologia deve ser igualmente aplicado aos artigos 4.º, 5.º, 7.º, 8.º e 13.º, que dizem respeito à introdução no mercado de substâncias e preparações.

Artigo 14.º – Cláusula de livre circulação

Constitui um complemento explícito das cláusulas relativas às limitações à introdução no mercado e cobre as substâncias e preparações que cumprem as disposições do regulamento.

Artigo 15.º – Cláusula de salvaguarda

O facto de se verificar que uma substância tem biodegradabilidade rápida não exclui a possibilidade de os seus produtos de degradação e taxas de biodegradação colocarem problemas em certos tipos de utilizações, nomeadamente em casos de descargas elevadas nos ecossistemas.

Artigo 16.º – Legislação a substituir

Estabelece quais as directivas a substituir pelo presente regulamento, que cobre as suas disposições pertinentes.

Artigo 17.º – Aplicação de sanções por incumprimento

Este artigo obriga os Estados-Membros a instituir sanções aplicáveis em caso de incumprimento do presente regulamento.

Anexo I – Produtos abrangidos pela noção de detergente

Este anexo enumera e define os produtos que contêm sabão ou outros tensioactivos abrangidos pela nova definição de detergente constante no artigo 2.º.

Anexo II – Métodos de ensaio de biodegradabilidade primária

Este anexo estabelece os sistemas de ensaio e métodos analíticos para a determinação da biodegradabilidade primária dos tensioactivos: aniónicos, não-iónicos, catiónicos e anfotéricos.

As principais alterações relativamente aos métodos descritos na legislação em vigor têm por objectivo abranger pela primeira vez os tensioactivos catiónicos e anfotéricos, bem como os tensioactivos aniónicos e não-iónicos que dêem resultados negativos nos ensaios incluídos na legislação em vigor. No caso dos tensioactivos que dêem resultados negativos com métodos semi-específicos, é necessário o recurso à análise instrumental, por forma a abranger todos os tensioactivos.

Os ensaios, que serão analisados pelo Comité caso a caso, revestem-se de especial importância em casos de inconformidade com os ensaios de biodegradabilidade final descritos no Anexo III. Considerou-se mais adequado manter a actual gama de opções no que respeita aos ensaios de biodegradabilidade primária, estabelecendo-se, todavia, os métodos de referência a utilizar em caso de divergência dos resultados obtidos em diferentes Estados-Membros. Os ensaios em causa são também necessários para o cálculo das concentrações previsíveis da substância inicial no ambiente, tendo em vista a avaliação dos riscos.

Anexo III – Métodos de ensaio de biodegradabilidade final

A abordagem adoptada baseia-se no Anexo V, parte C.4 (determinação da biodegradabilidade "rápida") da Directiva 67/548/CEE.

Todavia, é tida em conta a necessidade de adaptar ao progresso científico os ensaios de referência seleccionados, desenvolvidos pela ISO.

A utilização de determinados ensaios não considerados, em geral, adequados aos tensioactivos depende de uma autorização específica obtida por um procedimento de comitologia.

O estudo *Surfactant Ring Test-I*, de Maio de 1999 (WRC), concluiu que a exposição prévia de lamas a um tensioactivo, durante sete dias, numa unidade SCAS, antes do ensaio do tensioactivo pelo método de *headspace*, não apresenta efeitos uniformes na biodegradação obtida nem na sua variabilidade, embora, em geral, se tenha registado um aumento do grau de biodegradação. Não se justifica a recolha dos resultados obtidos em todos os laboratórios por recurso à referida exposição prévia ligeira, uma vez que os esforços despendidos para tal não se traduzem em vantagens notórias.

O Anexo III proposto está inteiramente em sintonia com as recomendações incluídas no parecer do CSTEE, que podem resumir-se do seguinte modo:

1. Os ensaios do tipo biodegradabilidade final propostos constituem um progresso relativamente à biodegradabilidade primária;

2. Os métodos de *headspace* da ISO, OCDE 301 B¹ e OCDE 301 D² são adequados, embora a aplicabilidade de ambos os métodos OCDE apresente algumas limitações;
3. Os métodos OCDE 301 A³, OCDE 301 C⁴, OCDE 301 E⁵ e OCDE 301 F⁶ revelaram-se menos adequados que os métodos supramencionados;
4. Não se considera necessária uma fase de pré-adaptação;
5. Não se considera necessário respeitar o intervalo de dez dias.

Por conseguinte, os métodos de ensaio constantes no Anexo III constituem os melhores de todos os métodos de ensaio normalizados disponíveis para a determinação da biodegradabilidade final. São, igualmente, mais rigorosos do que os aplicados ao abrigo da actual legislação da UE para avaliar a biodegradabilidade primária. Estima-se que 3% dos tensioactivos que são aprovados nos ensaios de biodegradabilidade primária ao abrigo da actual legislação da UE reprovariam no ensaio de biodegradabilidade final previsto no Anexo III. Para além de um maior nível de rigor em relação aos ensaios actuais, o novo ensaio abrange também um segmento de mercado significativo, composto por tensioactivos catiónicos e anfotéricos que representam cerca de 10% de todos os tensioactivos dos detergentes e não eram cobertos pelos ensaios existentes.

Anexo IV – Avaliação de riscos complementar

Este anexo estabelece as informações complementares necessárias para as substâncias não aprovadas nos ensaios do Anexo III que sejam objecto de um pedido de derrogação ao abrigo do n.º 3 do artigo 3.º

O Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho relativo à avaliação e controlo dos riscos ambientais associados às substâncias existentes estabelece normas pormenorizadas para a recolha, difusão e acessibilidade das informações sobre as substâncias existentes, bem como sobre a avaliação dos riscos das mesmas para o homem e o ambiente, a fim de assegurar uma melhor gestão dos riscos em causa no âmbito das disposições comunitárias.

A avaliação dos riscos antes da introdução no mercado de novas substâncias, de acordo com os procedimentos aprovados, constitui outro tipo de avaliação programada, sendo requerida, juntamente com a notificação adequada a uma autoridade competente, antes da introdução no mercado de produtos abrangidos pela Directiva 92/32/CEE que altera pela sétima vez a Directiva 67/548/CEE relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas. Os produtos fitofarmacêuticos e outros biocidas devem ser também objecto de uma avaliação de riscos antes de receberem uma autorização de comercialização.

A abordagem adoptada na presente proposta consiste em estabelecer uma avaliação complementar *ad hoc* que não se destina a funcionar estreitamente em paralelo com a avaliação de risco estabelecida pelos dois actos legislativos supramencionados. O objectivo da avaliação complementar consiste antes em avaliar os motivos determinantes do resultado

¹ Anexo V.C.4.C. da Directiva 67/548/CEE.

² Anexo V.C.4.E. da Directiva 67/548/CEE.

³ Anexo V.C.4.A. da Directiva 67/548/CEE.

⁴ Anexo V.C.4.F. da Directiva 67/548/CEE.

⁵ Anexo V.C.4.B. da Directiva 67/548/CEE.

⁶ Anexo V.C.4.D. da Directiva 67/548/CEE.

negativo na primeira fase, bem como a oportunidade de permitir a comercialização, desde que sejam respeitadas as condições de biodegradabilidade primária.

Há que ter em conta que, sempre que tal seja estipulado, o método referido não deve aplicar-se, em qualquer caso, às substâncias abrangidas pela futuro regulamento relativo aos detergentes.

Deve igualmente ter-se em conta que os detergentes e seus ingredientes são também abrangidos pela legislação horizontal relativa às substâncias e preparações, bem como pelas respectivas avaliações de riscos.

Neste contexto, a abordagem seleccionada incide nos elementos que contribuem para decidir se um resultado negativo obtido num ensaio do tipo biodegradabilidade rápida constitui um falso resultado negativo, procurando também recolher outros elementos considerados essenciais para avaliar o impacto ambiental do tensioactivo em causa e dos seus produtos de biodegradação.

São tidas em conta as recomendações incluídas no parecer do CSTEE, pelo que a avaliação de riscos deve incidir em eventuais metabolitos, sendo necessários dados sobre a toxicidade dos mesmos, juntamente com o seu potencial de bioconcentração e a sua partição na fase sedimentar. Salienta-se que, caso sejam produzidos metabolitos persistentes, deve efectuar-se uma avaliação de riscos em conformidade com a legislação comunitária pertinente no domínio das substâncias perigosas, bem como com os documentos de orientação técnica conexos. Além disso, se houver suspeitas de que alguns metabolitos apresentam efeitos endócrinos nocivos, recomenda-se a recolha de dados sobre esse risco específico, logo que se encontrem disponíveis protocolos validados para a avaliação do tipo de efeitos em causa.

Anexo V – Lista de derrogações

Inclui todos os tensioactivos que são objecto de uma derrogação.

Anexo VI – Lista dos tensioactivos cuja utilização é proibida ou restringida ao abrigo do presente regulamento

Inclui todos os tensioactivos identificados como não conformes ao disposto no presente regulamento ou cuja utilização é restringida em consequência do presente regulamento.

Anexo VII – Lista dos tensioactivos cuja utilização é proibida em aplicação de outros instrumentos legislativos comunitários

Inclui todos os tensioactivos abrangidos pelo presente regulamento e cuja utilização é proibida ou restringida por outros instrumentos legislativos comunitários, nomeadamente a Directiva 76/769/CEE.

Anexo VIII – Rotulagem e ficha de informação relativa aos ingredientes

Este anexo indica de que forma se deve rotular as embalagens de detergentes relativamente a determinados ingredientes, às quantidades de detergente recomendadas para utilização com uma carga normal de uma máquina de lavar e ao número de cargas normais de uma máquina de lavar que podem ser lavadas com o conteúdo da embalagem. Define, igualmente, o formato a que deverá obedecer a lista de ingredientes da ficha de informação destinada aos profissionais de saúde.

Anexo IX – Lista de métodos de ensaio e métodos analíticos

Esta lista enumera os métodos de ensaio e os métodos analíticos aplicáveis aos procedimentos de controlo aplicados pelos Estados-Membros aos detergentes introduzidos no mercado, que figuravam em anexo à actual legislação relativa aos detergentes.

Proposta de

REGULAMENTO DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

relativo aos detergentes

(Texto relevante para efeitos do EEE)

O PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA,

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

Tendo em conta a proposta da Comissão⁷,

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social⁸,

Deliberando nos termos do artigo 251.º do Tratado⁹,

Considerando o seguinte:

- (1) Por motivos de clareza e eficácia, convém actualizar e substituir por um texto único a Directiva 73/404/CEE do Conselho, de 22 de Novembro de 1973, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos detergentes¹⁰, com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 86/94/CEE¹¹, a Directiva 73/405/CEE do Conselho, de 22 de Novembro de 1973, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície aniónicos¹², com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 82/243/CEE¹³ e a Directiva 82/242/CEE do Conselho, de 31 de Março de 1982, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos métodos de controlo da biodegradabilidade dos agentes de superfície não-iónicos e que altera a Directiva 73/404/CEE¹⁴; as disposições em matéria de rotulagem relativas aos detergentes e produtos de limpeza constantes na Recomendação 89/542/CEE da Comissão, de 13 de Setembro de 1989, relativa à rotulagem de detergentes e produtos de limpeza¹⁵ devem ser incluídas;
- (2) Em conformidade com os princípios de subsidiariedade e proporcionalidade enunciados no artigo 5.º do Tratado, os objectivos da acção proposta para realizar o

⁷ JO C , ... , p. .

⁸ JO C , ... , p. .

⁹ Parecer do Parlamento Europeu de...

¹⁰ JO L 347 de 17.12.1973, p. 51.

¹¹ JO L 80 de 25.3.1986, p. 51.

¹² JO L 347 de 17.12.1973, p. 53.

¹³ JO L 109 de 22.4.1982, p. 18.

¹⁴ JO L 109 de 22.4.1982, p. 1.

¹⁵ JO L 291 de 10.10.1989, p. 55.

mercado interno dos detergentes não podem ser concretizados pela acção dos Estados-Membros, isoladamente, na ausência de critérios técnicos comuns no conjunto da Comunidade e, por conseguinte, podem ser mais bem realizados através de uma acção da Comunidade; esta acção deve limitar-se ao mínimo exigido para atingir os objectivos e não exceder o necessário para o efeito. Um regulamento constitui o instrumento jurídico adequado, porque impõe directamente aos fabricantes requisitos concretos que deverão ser aplicados em simultâneo e da mesma forma em toda a Comunidade. No domínio da legislação técnica, é necessária uma aplicação uniforme nos Estados-Membros que apenas um regulamento consegue garantir;

- (3) É necessária uma nova definição de detergente que abranja as utilizações equivalentes e corresponda aos desenvolvimentos a nível dos Estados-Membros;
- (4) É necessário introduzir uma definição de tensioactivo, que não existe na actual legislação;
- (5) É importante uma descrição clara e precisa dos tipos de biodegradabilidade aplicáveis;
- (6) Devem ser adoptadas medidas relativas aos detergentes para assegurar o funcionamento do mercado interno e evitar limitações à concorrência na Comunidade;
- (7) Tal como confirmado no *Livro Branco - Estratégia para a futura política em matéria de substâncias químicas*¹⁶, estas medidas devem garantir uma elevada protecção do ambiente, em especial do ambiente aquático.
- (8) Os detergentes e os produtos de limpeza já se encontram abrangidos por algumas disposições comunitárias relativas ao seu fabrico, manuseamento correcto, utilização e rotulagem, particularmente no que se refere à Recomendação 89/542/CEE da Comissão e à Recomendação 98/480/CE da Comissão, de 22 de Julho de 1998, relativa a um código de boa prática ambiental respeitante aos detergentes para a roupa de uso doméstico¹⁷; a Directiva 1999/45/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de Maio de 1999, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das preparações perigosas¹⁸ é aplicável aos detergentes;
- (9) O cloreto de bis(grupos alquilo de sebo hidrogenado)dimetilamónio (DTDMAC) e o nonilfenilo (incluindo os derivados de etoxilatos APE) constituem substâncias prioritárias para as actividades de avaliação de risco à escala comunitária, em conformidade com o Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, de 23 de Março de 1993 relativo à avaliação e controlo dos riscos ambientais associados às substâncias existentes¹⁹, e, se for caso disso, serão recomendadas e aplicadas estratégias adequadas para limitar os riscos de exposição a estas substâncias no quadro de outros instrumentos comunitários pertinentes;

¹⁶ COM(2001) 88 final.

¹⁷ JO L 215 de 1.8.1998, p. 73.

¹⁸ JO L 200 de 30.7.1999, p. 1.

¹⁹ JO L 84 de 5.4.1993, p. 1.

- (10) A actual legislação em matéria de biodegradabilidade dos tensioactivos nos detergentes cobre apenas a biodegradabilidade primária²⁰ e aplica-se unicamente aos tensioactivos aniónicos²¹ e não-iónicos²²; por conseguinte, deve ser substituída por nova legislação que coloque a tónica na biodegradabilidade final e responda às grandes preocupações ligadas à potencial toxicidade dos metabolitos persistentes;
- (11) Para tal, é necessária a introdução de uma nova série de ensaios baseados em normas ISO e orientações da OCDE que regule a autorização directa de introdução de detergentes no mercado;
- (12) A fim de obter um nível elevado de protecção do ambiente, os detergentes que não cumpram os requisitos estabelecidos no presente regulamento não devem ser introduzidos no mercado;
- (13) Em 25 de Novembro de 1999, o Comité Científico da Toxicidade, Ecotoxicidade e Ambiente emitiu um parecer sobre a biodegradabilidade dos tensioactivos em detergentes e a importância dos métodos de ensaio para o controlo regulamentar neste domínio;
- (14) As actuais exigências em matéria de biodegradabilidade primária devem ser mantidas a um segundo nível hierárquico para os tensioactivos não aprovados nos ensaios de tipo biodegradabilidade final. Além disso, os tensioactivos que não passem nos ensaios de biodegradabilidade primária não podem obter uma autorização de introdução no mercado por via de derrogação;
- (15) As exigências relativas à biodegradabilidade primária devem ser alargadas a todos os tensioactivos, nomeadamente catiónicos e anfotéricos, prevendo ao mesmo tempo a possibilidade de aplicar análises instrumentais nos casos em que não sejam adequados esses métodos de análise semi-específicos;
- (16) A determinação dos métodos de ensaio da biodegradabilidade, a fixação de critérios de derrogação e o registo de listas de derrogações são questões técnicas que devem ser objecto de uma revisão, tendo em conta os progressos de ordem técnica, científica e regulamentar;
- (17) Os dados obtidos através dos métodos de ensaio deverão oferecer suficientes garantias da biodegradabilidade aeróbia dos tensioactivos nos detergentes;
- (18) Os métodos de ensaio para controlo da biodegradabilidade dos tensioactivos nos detergentes podem produzir resultados variáveis e ter de ser completados por avaliações adicionais, a fim de determinar os riscos representados pela sua contínua utilização;
- (19) Convém, igualmente, estabelecer disposições relativas à introdução no mercado, em casos excepcionais, de tensioactivos em detergentes que não tenham sido aprovados

²⁰ Directiva 73/404/CEE do Conselho (JO L 347 de 17.12.1973, p. 51) e Directiva 86/94/CEE do Conselho (JO L 80 de 25.3.1986, p. 51).

²¹ Directiva 73/405/CEE do Conselho (JO L 347 de 17.12.1973, p. 53) e Directiva 82/243/CEE do Conselho (JO L 109 de 22.4.1982, p. 18).

²² Directiva 82/242/CEE do Conselho (JO L 109 de 22.4.1982, p. 1).

nos ensaios de biodegradabilidade final, tendo em conta todas as informações relevantes, a fim de garantir a protecção do ambiente e numa base caso a caso;

- (20) Dado que as medidas necessárias para a aplicação do presente regulamento são medidas de âmbito geral na acepção no artigo 2.º da Decisão 1999/468/CE do Conselho, de 28 de Junho de 1999, que fixa as regras de exercício das competências de execução atribuídas à Comissão²³, a sua adopção deverá obedecer ao procedimento regulamentar previsto no artigo 5.º dessa decisão;
- (21) É considerada adequada a referência a outros elementos da legislação horizontal aplicável aos tensioactivos nos detergentes, nomeadamente a Directiva 76/769/CEE de 27 de Julho de 1976, que prevê a possibilidade de proibição ou limitação da colocação no mercado de substâncias abrangidas pelo presente regulamento²⁴, a Directiva 67/548/CEE do Conselho, de 27 de Junho de 1967, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas²⁵, a Directiva 93/67/CEE da Comissão, de 20 de Julho de 1993, que estabelece os princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente de novas substâncias²⁶ ou o Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, e o Regulamento (CE) n.º 1488/94 da Comissão, de 28 de Junho de 1994, que estabelece os princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente associados às substâncias existentes²⁷;
- (22) Deve ser da responsabilidade do fabricante não introduzir no mercado os detergentes que não cumpram o disposto no presente regulamento e manter à disposição das autoridades nacionais as fichas técnicas correspondentes para todas as substâncias e preparações cobertas pelo regulamento; esta responsabilidade deve ser extensível aos tensioactivos que não tenham sido aprovados nos ensaios referidos no anexo III;
- (23) Os fabricantes devem ter a possibilidade de solicitar uma derrogação e a Comissão deve ter a possibilidade de a conceder, em conformidade com o procedimento de comitologia do presente regulamento;
- (24) As autoridades competentes dos Estados-Membros devem ter a possibilidade de aplicar medidas de controlo aos detergentes introduzidos no mercado, mas devem evitar a repetição de ensaios que tenham sido realizados pelos laboratórios competentes;
- (25) Devem ser mantidas as disposições em matéria de rotulagem, incluindo as disposições da Recomendação 89/542/CEE, relativa à rotulagem de detergentes e produtos de limpeza, a fim de atingir o objectivo de actualizar as regras sobre os produtos detergentes. É introduzida rotulagem específica destinada a informar os consumidores sobre as substâncias utilizadas em perfumaria e os agentes conservantes presentes nos detergentes. Os profissionais de saúde devem ter a possibilidade de obter junto do fabricante, mediante pedido, uma listagem exaustiva de todos os ingredientes de um detergente, que os auxilie nas suas investigações sobre a relação de causalidade entre o

²³ JO L 184 de 17.7.1999, p. 23.

²⁴ JO L 262 de 27.9.1976, p. 201.

²⁵ JO P 196 de 16.8.1967, p. 1.

²⁶ JO L 227 de 8.9.1993, p. 9.

²⁷ JO L 161 de 29.6.1994, p. 3.

desenvolvimento de uma reacção alérgica e a exposição a uma determinada substância química;

- (26) Todos os pontos anteriores remetem para a necessidade de nova legislação que substitua a legislação existente. Não obstante, por um período não superior a dezoito meses, os Estados-Membros podem continuar a aplicar a legislação em vigor;
- (27) Os anexos técnicos do presente regulamento devem ser adaptados por um procedimento de comitologia;
- (28) Os detergentes que cumpram o presente regulamento devem poder ser introduzidos no mercado, sem prejuízo de outras disposições comunitárias pertinentes;
- (29) Para assegurar a protecção do ser humano e do ambiente contra os riscos imprevistos dos detergentes, é necessária uma cláusula de salvaguarda;
- (30) Os ensaios especificados da biodegradabilidade dos tensioactivos devem ser realizados em laboratórios que obedeçam a uma norma internacional reconhecida, nomeadamente, a EN/ISO/IEC/17025. Não se justifica exigir a aplicação deste último requisito aos tensioactivos existentes, na medida em que os ensaios disponíveis a seu respeito foram realizados antes da entrada em vigor da norma supramencionada e ainda oferecem um nível comparável de qualidade científica;
- (31) As questões relativas à biodegradação anaeróbia, à biodegradação dos principais ingredientes orgânicos não tensioactivos dos detergentes e ao teor de fosfatos devem ser objecto de uma revisão pela Comissão, que, se for caso disso, deverá apresentar uma proposta ao Parlamento Europeu e ao Conselho;
- (32) Devem ser revogadas as cinco directivas e a Recomendação da Comissão referidas no considerando 1, que o presente regulamento vem substituir,

ADOPTARAM O PRESENTE REGULAMENTO:

Artigo 1.º

Objectivos e âmbito de aplicação

- 1. O presente regulamento estabelece regras que visam concretizar a livre circulação dos detergentes e tensioactivos para detergentes no mercado interno e, ao mesmo tempo, garantir um nível elevado de protecção do ambiente.
- 2. Para o efeito, o presente regulamento introduz regras relativas:
 - à biodegradabilidade dos tensioactivos nos detergentes e
 - à rotulagem dos detergentes.

Artigo 2.º **Definições**

Para efeitos do presente regulamento, entende-se por:

1. "Detergente": qualquer substância ou preparação que contenha sabão ou outros tensioactivos e se destine a processos de lavagem com água. Os detergentes podem adoptar qualquer forma (líquida, em pó, em pasta, barra, pastilha, formas moldadas, etc.) e ser utilizados em aplicações domésticas e/ou institucionais e/ou industriais. No capítulo A do Anexo I são enumerados outros produtos abrangidos pela presente definição.
2. "Lavagem": a limpeza de roupa, tecidos, loiça ou utensílios de cozinha;
3. "Limpeza": termo utilizado na acepção da norma EN ISO 862;
4. "Substância": elementos químicos e seus compostos no estado natural ou obtidos por qualquer processo de produção, contendo qualquer aditivo necessário para preservar a estabilidade do produto e/ou qualquer impureza que derive do processo utilizado, mas excluindo qualquer solvente que possa ser separado sem afectar a estabilidade da substância nem modificar a sua composição;
5. "Preparação": a mistura ou solução composta por duas ou mais substâncias;
6. "Tensioactivo": qualquer substância e/ou preparação orgânica utilizada nos detergentes, adicionada intencionalmente para fins de limpeza, enxaguamento, amaciamento de roupa e/ou qualquer outra finalidade devido às suas propriedades tensioactivas, e que é constituída por um ou mais grupos hidrófilos e por um ou mais grupos hidrófobos de natureza e dimensões tais que lhes permitam formar micelas;
7. "Biodegradação primária": a alteração estrutural (transformação) de um tensioactivo por microrganismos, tendo por resultado a perda das suas propriedades tensioactivas devido à degradação da substância de base e a consequente perda da propriedade tensioactiva medida através dos métodos de ensaio previstos no Anexo II;
8. "Biodegradação aeróbia final": o nível de biodegradação alcançado quando o tensioactivo é totalmente degradado por microrganismos na presença de oxigénio, tendo por resultado a sua decomposição em dióxido de carbono, água e sais minerais de quaisquer outros elementos presentes (mineralização), medidos através dos métodos de ensaio previstos no Anexo III, e em novos constituintes celulares microbianos (biomassa);
9. "Introdução no mercado": introdução no mercado comunitário e consequente disponibilização a terceiros, a título oneroso ou gratuito. A importação para o território aduaneiro comunitário é entendida como uma introdução no mercado;
10. "Fabricante": a pessoa singular ou colectiva (incluindo importadores) que introduz um detergente e/ou um tensioactivo para detergentes no mercado.

Artigo 3.º
Introdução no mercado

1. Os detergentes e tensioactivos para detergentes mencionados no artigo 1.º devem respeitar as condições, as características e os limites estabelecidos no presente regulamento e nos seus anexos aquando da sua introdução no mercado comunitário.
2. Os fabricantes de detergentes e/ou de tensioactivos para detergentes devem estar estabelecidos na Comunidade.
3. Os fabricantes são responsáveis pela conformidade dos detergentes e dos tensioactivos para detergentes com as disposições do presente regulamento e dos respectivos anexos.

Artigo 4.º
Limitações à colocação no mercado

1. Caso um detergente contenha tensioactivos cujo nível de biodegradação aeróbia final seja inferior ao fixado no Anexo III, os fabricantes de detergentes que contenham tensioactivos e/ou de tensioactivos para detergentes poderão solicitar uma derrogação. O pedido de derrogação deve ser efectuado em conformidade com o disposto nos artigos 5.º e 9.º
2. Deve ser medido o nível de biodegradabilidade primária de todos os tensioactivos de detergentes que não tenham sido aprovados nos ensaios de biodegradação aeróbia final. Não se concederá derrogação aos tensioactivos de detergentes cujo nível de biodegradabilidade primária seja inferior ao fixado no Anexo II.

Artigo 5.º
Concessão de uma derrogação

1. O fabricante deverá solicitar a derrogação mediante a apresentação de um pedido às autoridades competentes do Estado-Membro correspondente mencionadas no n.º 1 do artigo 8.º e à Comissão, pedido ao qual deverá juntar as provas relativas aos critérios mencionados no n.º 1 do artigo 6.º.
2. Os pedidos devem incluir uma ficha técnica com todas as informações e justificações necessárias para avaliar os aspectos de segurança relacionados com a utilização específica dos tensioactivos de detergentes que não cumpram os limites de biodegradabilidade fixados nos Anexos II e III.

Para além dos resultados dos ensaios previstos no Anexo III, a ficha técnica deve incluir os resultados dos ensaios estabelecidos nos Anexos II e IV.

3. As autoridades competentes dos Estados-Membros receberão os pedidos de derrogação previstos no n.º 1 e no n.º 2 do presente artigo, procederão à sua análise e ao respectivo preenchimento das condições de derrogação e comunicarão, sem demora, os resultados à Comissão.

Caso o considerem necessário, para a avaliação do risco que uma substância e/ou uma preparação pode representar, as autoridades competentes de um Estado-Membro

podem solicitar informações suplementares e ensaios de verificação e/ou de confirmação para as substâncias e/ou preparações ou os respectivos produtos de transformação de que tenham sido notificadas ou sobre as quais receberam informações ao abrigo do presente regulamento.

4. A Comissão poderá conceder uma derrogação em conformidade com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 12.º Caso seja necessário, a Comissão poderá efectuar, antes da concessão da derrogação, uma avaliação suplementar dos aspectos mencionados no n.º 3 do presente artigo.
5. Essas derrogações podem permitir, limitar ou restringir severamente a introdução no mercado e a utilização dos tensioactivos nos detergentes, dependendo dos resultados da avaliação complementar dos riscos, tal como definida no Anexo IV do presente regulamento. Podem incluir um período de redução progressiva da introdução no mercado e utilização de tensioactivos nos detergentes.
6. A Comissão publicará a lista de tensioactivos que tenham sido objecto de derrogação, juntamente com as respectivas condições ou limitações de utilização, em conformidade com o Anexo V.

Artigo 6.º

Recusa da derrogação

1. A Comissão poderá rejeitar um pedido de derrogação com base nos seguintes critérios:
 - grande volume de utilização;
 - utilização em aplicações muito disseminadas, por exemplo, a utilização pelo público em geral, ao invés da utilização em aplicações pouco disseminadas, nomeadamente a limpeza especializada industrial e/ou institucional;
 - benefícios socioeconómicos que não compensem o impacto sobre a saúde humana e o ambiente.
2. Enquanto a Comissão não tomar uma decisão relativamente ao pedido de derrogação, o tensioactivo em causa poderá continuar a ser utilizado, desde que o fabricante possa fazer prova de que esse tensioactivo estava já em utilização no mercado comunitário à data de entrada em vigor do presente regulamento e que o pedido de derrogação foi efectuado no prazo de dois anos a contar da referida data. Caso recuse o pedido de derrogação relativo a um tensioactivo, a Comissão poderá instituir um período de transição durante o qual a utilização do tensioactivo em causa será progressivamente reduzida. Este período de transição não poderá ser superior a dois anos.

Artigo 7.º

Ensaio de tensioactivos e elaboração de listas de tensioactivos cuja utilização é proibida ou limitada

1. Todos os ensaios mencionados nos artigos 3.º e 4.º e nos Anexos II, III, IV e IX deverão ser realizados em conformidade com as normas estabelecidas no n.º 1 do

capítulo B do Anexo I. Caso os tensioactivos sejam utilizados em detergentes que tenham sido introduzidos no mercado antes da entrada em vigor da norma supramencionada, poderão aceitar-se, caso a caso, os ensaios existentes que tenham sido realizados em conformidade com os melhores conhecimentos científicos disponíveis e a um nível comparável com o da norma mencionada no n.º1 do capítulo B do Anexo I. O fabricante ou o Estado-Membro poderão submeter à apreciação da Comissão qualquer caso relativamente ao qual existam dúvidas ou litígios. Esta tomará uma decisão de acordo com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 12.º

2. Os tensioactivos cuja utilização está proibida ou restringida por motivos de incumprimento do presente regulamento são enumerados no Anexo VI.
3. É também proibida ou restringida a utilização dos tensioactivos incluídos no Anexo VII, independentemente dos resultados dos ensaios previstos nos Anexos II, III e IV, ao abrigo de outros instrumentos legislativos comunitários e, nomeadamente, da Directiva 76/769/CEE.

Artigo 8.º

Obrigações dos Estados-Membros

1. Os Estados-Membros nomearão a ou as autoridades competentes responsáveis pela comunicação e troca de informações relativas à gestão do presente regulamento e comunicarão à Comissão o nome e endereço completos dessas autoridades.
2. Cada Estado-Membro notificará aos outros Estados-Membros e à Comissão a lista de laboratórios autorizados, com designação e endereço completos, habilitados a efectuar os ensaios exigidos pelo presente regulamento e seus anexos. Os Estados-Membros devem fazer prova da competência dos laboratórios supramencionados em conformidade com as regras estabelecidas no capítulo B do Anexo I.
3. Quando a autoridade competente de um Estado-Membro tenha motivos para crer que um laboratório aprovado não possui a competência exigida nos termos do n.º 2 supra, deverá apresentar a questão ao Comité mencionado no artigo 12.º Se a Comissão determinar que o laboratório carece da competência exigida no n.º 2, a designação do referido laboratório aprovado será suprimida da lista mencionada no n.º 4. Em tal caso, aplicar-se-á o n.º 2 do artigo 15.º
4. A Comissão publicará no *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* a lista das autoridades competentes mencionadas no n.º 1 e dos laboratórios aprovados mencionados no n.º 2.

Artigo 9.º

Obrigações dos fabricantes

1. Os fabricantes que introduzam no mercado as substâncias e/ou preparações abrangidas pelo presente regulamento devem pôr à disposição das autoridades competentes dos Estados-Membros a seguinte documentação:
 - Informações sobre um ou mais resultados dos ensaios previstos no Anexo III;

- relativamente aos tensioactivos que não tenham sido aprovados nos ensaios estipulados no Anexo III e para os quais se solicitou uma derrogação nos termos do disposto no artigo 5.º:
 - i) uma ficha técnica sobre os resultados dos ensaios previstos no Anexo II,
 - ii) uma ficha técnica sobre os resultados dos ensaios previstos no Anexo IV.
- 2. Sempre que as substâncias e preparações abrangidas pelo presente regulamento sejam introduzidas no mercado, o fabricante será responsável pela correcta realização dos ensaios adequados supramencionados. O fabricante disponibilizará ainda documentação sobre os ensaios realizados por forma a demonstrar o cumprimento do presente regulamento e a fazer prova de que pode beneficiar dos direitos de propriedade relativos aos resultados do ensaio, desde que estes não sejam já do domínio público.
- 3. Os fabricantes que introduzam no mercado as preparações abrangidas pelo presente regulamento devem, mediante pedido, pôr à disposição de qualquer profissional de saúde, sem demoras e a título gratuito, uma ficha de informação onde se enumerem todos os ingredientes, em conformidade com o previsto no capítulo C do Anexo VIII.

Artigo 10.º
Medidas de controlo

1. As autoridades competentes dos Estados-Membros poderão, se for caso disso, aplicar medidas de controlo aos detergentes introduzidos no mercado através dos métodos de ensaio e de análise mencionados no Anexo IX. Estas medidas de controlo não devem obrigar os fabricantes a repetir ensaios que tenham sido realizados por laboratórios que preencham as condições indicadas no n.º 2 do artigo 8.º, ou a pagar por quaisquer ensaios repetidos ou suplementares, sempre que o ensaio inicial tenha atestado que os detergentes ou os tensioactivos utilizados nos detergentes são conformes ao presente regulamento.
2. Quando subsista a dúvida de que os métodos de ensaio previstos nos Anexos II, III, IV ou IX tenham produzido resultados positivos falsos, as autoridades competentes do Estado-Membro notificarão a Comissão, que, em conformidade com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 12.º, poderá verificar esses resultados e tomar as medidas necessárias.

Artigo 11.º
Rotulagem

1. O disposto no presente artigo é aplicável sem prejuízo das disposições relativas à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias e preparações perigosas previstas na Directiva 67/548/CEE e na Directiva 1999/45/CE relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das preparações perigosas.
2. Nas embalagens em que os detergentes são apresentados aos consumidores devem figurar em caracteres legíveis, visíveis e indeléveis as seguintes indicações:
 - a) a denominação do produto;

- b) o nome ou denominação comercial e o endereço ou a marca de fábrica do responsável pela introdução no mercado;
- c) o endereço junto do qual pode ser obtida a ficha de informação mencionada no n.º 3 do artigo 9.º

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

- 3. A embalagem de detergentes deve indicar o conteúdo, de acordo com as especificações previstas no capítulo A do Anexo VIII.
- 4. Além disso, a embalagem de detergentes vendidos ao grande público para utilização como detergentes para roupa deve ostentar as informações previstas no capítulo B do Anexo VIII.
- 5. Quando um Estado-Membro exija no seu território a rotulagem na língua ou línguas nacionais, deve notificar esse requisito à Comissão, devendo o fabricante cumpri-lo relativamente à informação especificada nos n.º 3 e n.º 4 do presente artigo.

Artigo 12.º

Procedimento de comitologia

- 1. A Comissão será assistida por um comité composto por representantes dos Estados-Membros e presidido pelo representante da Comissão.
- 2. Sempre que se fizer referência a este número, aplicar-se-ão os artigos 5.º e 7.º da Decisão 1999/468/CEE, na observância do disposto no seu artigo 8.º
- 3. O período previsto no n.º 6 do artigo 5.º da Decisão 1999/468/CE será de três meses.
- 4. O Comité estabelecerá o seu regulamento interno.

Artigo 13.º

Adaptação dos anexos

As alterações necessárias para adaptar os Anexos I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII e IX serão adoptadas em conformidade com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 12.º e, na medida do possível, basear-se-ão em normas europeias.

Artigo 14.º

Cláusula de livre circulação

Os Estados-Membros não podem proibir, restringir ou entravar a introdução no mercado de detergentes e/ou tensoactivos para detergentes que cumpram o disposto no presente regulamento.

Artigo 15.º
Cláusula de salvaguarda

1. Se um Estado-Membro tiver razões fundamentadas para considerar que um determinado detergente, embora conforme com as disposições do presente regulamento, representa um risco para a segurança ou a saúde dos seres humanos ou dos animais ou um risco para o ambiente, esse Estado-Membro poderá, provisoriamente, proibir, ou submeter a condições especiais, a introdução no mercado desse detergente no seu território.

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

2. Uma vez consultados os Estados-Membros ou, se for caso disso, o comité técnico ou científico competente da Comissão, será adoptada uma decisão sobre o assunto no prazo de noventa dias, ao abrigo do procedimento mencionado no n.º 2 do artigo 12.º

Artigo 16.º
Legislação a substituir

1. São revogadas as seguintes directivas, a partir da data de entrada em vigor do presente regulamento:
 - Directiva 73/404/CEE;
 - Directiva 73/405/CEE;
 - Directiva 82/242/CEE;
 - Directiva 82/243/CEE e
 - Directiva 86/94/CEE.
2. Todas as referências às directivas supramencionadas devem ser entendidas como referindo-se ao presente regulamento.
3. É revogada a Recomendação 89/542/CEE no que se refere à rotulagem dos detergentes cobertos pelo âmbito de aplicação do presente regulamento.

Artigo 17.º
Aplicação de sanções por incumprimento

1. No dia de entrada em vigor do presente regulamento, o mais tardar, os Estados-Membros instituirão:
 - as medidas jurídicas ou administrativas adequadas em caso de incumprimento do disposto no presente regulamento e
 - sanções dissuasórias, eficazes e proporcionadas aplicáveis a esse incumprimento.
2. Desse facto informarão imediatamente a Comissão.

Artigo 18.º
Entrada em vigor

O presente regulamento entra em vigor 18 meses após a sua publicação no *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*.

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

Feito em [...],

Pelo Parlamento Europeu
O Presidente

Pelo Conselho
O Presidente

ANEXO I

A. Lista de produtos abrangidos pela definição de detergente

Os seguintes produtos que contêm sabão ou outros tensioactivos são também abrangidos pela definição de detergente estabelecida no n.º 1 do artigo 2.º:

- "Preparação auxiliar de lavagem", destinada à demolha (pré-lavagem), ao enxaguamento ou ao branqueamento de roupa, roupa de casa, etc.;
- "Amaciador de roupa", destinado a modificar o toque dos tecidos em processos complementares à sua lavagem;
- "Preparação de limpeza", destinada aos produtos de limpeza doméstica multi-usos e/ou à limpeza com água de outras superfícies (por exemplo, materiais, produtos, máquinas, aparelhos mecânicos, meios de transporte e equipamento conexo, instrumentos, aparelhos, etc.);
- "Outras preparações de limpeza e lavagem" destinadas a qualquer outro processo realizado com água.

B. Normas de acreditação relativas aos laboratórios competentes e autorizados a prestar o serviço necessário à verificação da conformidade dos detergentes CE aos requisitos do presente regulamento e dos seus anexos

1. Normas aplicáveis aos laboratórios:

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

2. Normas aplicáveis aos organismos de acreditação:

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

ANEXO II

Métodos de ensaio de biodegradabilidade primária para tensioactivos em detergentes

A biodegradabilidade primária é medida calculando o nível residual dos tensioactivos de base nas águas biodegradadas. Este *Anexo* inicia-se com uma lista dos métodos de ensaio comuns a todas as classes de tensioactivos, enumerando seguidamente nos pontos A a D os procedimentos de ensaio analítico específicos para cada classe de tensioactivo.

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

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

MÉTODOS DE ENSAIO

1. Método OCDE, publicado no relatório técnico da OCDE de 11 de Junho de 1976, intitulado *Proposta de método para a determinação da biodegradabilidade dos agentes tensioactivos dos detergentes sintéticos (Proposed Method for the Determination of the Biodegradability of Surfactants in Synthetic Detergents)*.
2. Método utilizado em França, aprovado pelo Arrêté de 24 de Dezembro de 1987, publicado no *Journal Officiel de la République Française* de 30 de Dezembro de 1987, página 15385, e pela norma NF 73-260, de Junho de 1981, publicada pela *Association française de normalisation (AFNOR)*.
3. Método utilizado na Alemanha, estabelecido pela *Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln*, de 30 de Janeiro de 1977, publicada no *Bundesgesetzblatt*, Parte I, página 244, descrito no Regulamento que altera o Regulamento de 18 de Junho de 1980, publicado no *Bundesgesetzblatt*, Parte I, página 706.
4. Método utilizado no Reino Unido, denominado *Porous Pot Test* e descrito no relatório técnico n.º 70 (1978) do *Water Research Centre*.
5. Ensaio de confirmação incluído no método OCDE, descrito no capítulo 1 do anexo IX (incluindo eventuais alterações das condições operacionais, de acordo com a proposta da norma EN ISO 11733). Este será também o método de referência adoptado para a resolução de litígios.

A. Métodos analíticos para tensioactivos aniónicos

A determinação dos tensioactivos aniónicos nos ensaios deve ser efectuada pela análise que utiliza azul de metileno como substância activa (MBAS), de acordo com o critério estabelecido no capítulo 2 do Anexo IX.

No caso dos tensioactivos aniónicos que não apresentam reacção no método MBAS supramencionado, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se, mediante justificação, métodos de análise instrumental específicos para o

tensioactivo em estudo. O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensioactivo puro em causa.

B. Métodos analíticos para tensioactivos não-iónicos

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

No caso dos tensioactivos não-iónicos que não apresentam reacção no método BiAS supramencionado, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se, mediante justificação, métodos de análise instrumental específicos para o tensioactivo em estudo. O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensioactivo puro em causa.

C. Métodos analíticos para tensioactivos catiónicos

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

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

No caso dos tensioactivos aniónicos que não apresentam reacção no método de ensaio supramencionado, ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se, mediante justificação, métodos de análise instrumental específicos para o tensioactivo em estudo. O fabricante deve fornecer às autoridades competentes dos Estados-Membros, a pedido destas, amostras-padrão do tensioactivo puro em causa.

D. Métodos analíticos para tensioactivos anfotéricos

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

1. *em caso de ausência de tensioactivos catiónicos:*
 - O método utilizado na Alemanha, (1989) DIN 38 409-Teil 20.
2. *nos restantes casos:*
 - Método Orange II (Boiteux, 1984).

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

ANEXO III

Métodos de ensaio de biodegradabilidade final (mineralização) para tensioactivos em detergentes

- A. O método de referência para o ensaio laboratorial da biodegradabilidade final ao abrigo do presente regulamento deve basear-se no ensaio do CO₂ pela técnica de *headspace* descrito na norma EN ISO 14593: 1999.**

Os tensioactivos dos detergentes serão considerados biodegradáveis se o nível de biodegradabilidade (mineralização) medido em conformidade com um dos seguintes cinco ensaios²⁸ for, no mínimo, de 60% no prazo de vinte e oito dias:

1. Norma EN ISO 14593: 1999. Qualidade da água. - Avaliação da biodegradabilidade aeróbia final dos compostos orgânicos em meio aquoso - Método por análise de carbono inorgânico em recipientes estanques (ensaio do CO₂ pela técnica de *headspace*). Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável. (Método de referência).
2. Método descrito no Anexo V.C.4.C da Directiva 67/548/CEE (ensaio de Sturm modificado de libertação de dióxido de carbono (CO₂)): Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.
3. Método descrito no Anexo V.C.4.E da Directiva 67/548/CEE (ensaio em frasco fechado): Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.
4. Método descrito no Anexo V.C.4.D da Directiva 67/548/CEE (ensaio de respirometria manométrica): Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.
5. Método descrito no Anexo V.C.4.F da Directiva 67/548/CEE (ensaio do MITI-Ministério do Comércio Internacional e da Indústria do Japão): Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável.

- B. Em função das características físicas do tensioactivo, pode utilizar-se um dos métodos infra, mediante justificação adequada²⁹.** Convém notar que o critério de aprovação de, pelo menos, 70% destes métodos deve considerar-se equivalente ao critério de aprovação de, pelo menos, 60% referido nos métodos enumerados no ponto A, supra. A adequação da escolha dos métodos seguidamente enumerados deve ser decidida caso a caso, em conformidade com o artigo 5.º do presente regulamento.

1. Método descrito no Anexo V.C.4.A da Directiva 67/548/CEE (ensaio de redução gradual do carbono orgânico dissolvido (COD)): Não deve efectuar-se a pré-adaptação. O período dos dez dias não é aplicável. O critério de aprovação

²⁸ Estes cinco ensaios são identificados como os mais adequados para os tensioactivos.

²⁹ Os métodos DOC podem ter resultado sobre a remoção e não sobre a biodegradação final. Os ensaios de respirometria manométrica e o ensaio MITI não são adequados em determinadas circunstâncias, uma vez que a elevada concentração inicial de ensaio pode ter efeitos de inibição.

relativo à biodegradabilidade, determinado de acordo com o ensaio, deve ser de, pelo menos, 70 % no prazo de vinte e oito dias.

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

Nota: Os métodos supracitados, constantes da Directiva 67/548/CEE do Conselho, podem também ser consultados na publicação *Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union. Parte 2-Testing Methods*, Comissão Europeia, 1997. ISBN 92-828-0076-8.

ANEXO IV

Avaliação de riscos complementar relativa aos tensioactivos em detergentes

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

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

O estudo deverá abranger a componente aquática do ambiente. O Comité poderá solicitar, consoante o caso, informações adicionais relativas a avaliações de riscos específicos que suscitem preocupações. As informações adicionais podem abranger outras componentes ambientais, nomeadamente lamas de depuração e solos.

Como referido no n.º 2 do artigo 12.º e no artigo 13.º, as orientações para a adopção de decisões de derrogação incluídas no presente anexo podem ser adaptadas de acordo com as necessidades, com base na experiência acumulada.

O dossier técnico mencionado nos artigos 5.º e 9.º deve abranger, no mínimo, as informações abaixo descritas.

1. **Identificação do tensioactivo** (em conformidade com o disposto no Anexo VII.A da Directiva 67/548/CEE do Conselho.)
 - 1.1. *Denominação*
 - 1.1.1. Denominações de acordo com a nomenclatura da IUPAC
 - 1.1.2. Outras denominações
 - 1.1.3. Número CAS e denominação CAS (se disponível)
 - 1.1.4. Número EINECS ³⁰ ou ELINCS ³¹ (se disponível)
 - 1.2. *Fórmula molecular e fórmula estrutural*
 - 1.3. *Composição do tensioactivo*

³⁰ Inventário Europeu das Substâncias Químicas Existentes.

³¹ Lista Europeia das Substâncias Químicas Notificadas.

2. **Informações sobre o tensioactivo**

2.1. *Quantidades do tensioactivo utilizado em detergentes*

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

- importância da aplicação (valor socioeconómico);
- condições de utilização (cenário de descarga);
- volume de utilização;
- existência de alternativas e respectiva adequação (desempenho e considerações de ordem económica);
- avaliação das informações ambientais pertinentes

3. **Informação sobre possíveis metabolitos persistentes**

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

4. **Estudos suplementares**

4.1. *Ensaio de biodegradabilidade*

4.1.1. Inóculo previamente adaptado

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

4.1.2. Ensaio de biodegradabilidade inerente

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

- método descrito no Anexo V.C.12 da Directiva 67/548/CEE (ensaio SCAS modificado);
- método descrito no Anexo V.C.9 da Directiva 67/548/CEE (Zahn-Wellens).

A reprovação no ensaio de biodegradabilidade inerente indica um potencial de persistência que, em termos gerais, pode considerar-se suficiente para proibir a introdução no mercado do tensioactivo em questão, salvo se, em conformidade com o artigo 5.º, existirem outros motivos fundamentados para conceder uma derrogação.

4.1.3. Ensaios de biodegradabilidade por simulação com lamas activadas

Devem incluir-se os seguintes ensaios:

- método descrito no Anexo V.C.10 da Directiva 67/548/CEE

(incluindo eventuais alterações das condições operacionais, de acordo com a norma EN ISO 11733).

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

4.2. *Ensaio da toxicidade das águas dos ensaios de biodegradação*

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

4.2.1. Informação química e física, como:

- identificação do metabolito (e dos meios analíticos utilizados para a sua obtenção);
- propriedades físico-químicas fundamentais (solubilidade em água, coeficiente de partição octanol/água (Log Po/w, etc.).

4.2.2. Efeitos em organismos

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

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

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

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

4.2.3. Degradação

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

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

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

Nota: Todos os métodos supracitados, constantes da Directiva 67/548/CEE, podem também ser consultados na publicação *Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union, Parte 2-Testing Methods*, Comissão Europeia, 1997. ISBN 92-828-0076-8.

ANEXO V

Lista de tensioactivos que são objecto de derrogação

Por derrogação, os seguintes tensioactivos que tenham sido aprovados nos ensaios previstos no Anexo II mas não nos ensaios previstos no Anexo III podem ser introduzidos no mercado nas condições estabelecidas no artigo 5.º e em conformidade com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 12.º do presente regulamento.

DENOMINAÇÃO SEGUNDO A NOMENCLATURA DA IUPAC	NÚMERO EINECS OU ELINCS	NÚMERO E DENOMINAÇÃO CAS	LIMITAÇÕES

O EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances) é o inventário europeu de substâncias existentes no comércio. Este inventário contém a lista definitiva de todas as substâncias que se considera existirem no mercado comunitário em 18 de Setembro de 1981.

A ELINCS é a lista das novas substâncias definidas na Directiva 92/32/CEE do Conselho, de 30 de Abril de 1992, que altera pela sétima vez a Directiva 67/548/CEE, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas³².

³²

JO L 154 de 5.6.1992, p. 1.

ANEXO VI

Lista de tensioactivos de detergentes cuja utilização é proibida ou restringida

As substâncias seguintes foram identificadas como não conformes às disposições do presente regulamento:

DENOMINAÇÃO SEGUNDO A NOMENCLATURA DA IUPAC	NÚMERO EINECS OU ELINCS	NÚMERO E DENOMINAÇÃO CAS	LIMITAÇÕES

O EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances) é o inventário europeu de substâncias existentes no comércio. Este inventário contém a lista definitiva de todas as substâncias que se considera existirem no mercado comunitário em 18 de Setembro de 1981.

A ELINCS é a lista das novas substâncias definidas na Directiva 92/32/CEE do Conselho.

ANEXO VII

Lista de tensioactivos de detergentes cuja utilização é proibida ou restringida em aplicação de outros instrumentos legislativos comunitários

A seguinte lista de tensioactivos de detergentes inclui todos os tensioactivos abrangidos pelo presente regulamento e cuja utilização é proibida ou restringida por outros instrumentos legislativos comunitários, nomeadamente a Directiva 76/769/CEE³³.

DENOMINAÇÃO SEGUNDO A NOMENCLATURA DA IUPAC	LEGISLAÇÃO APLICADA	NÚMERO EINECS OU ELINCS	NÚMERO E DENOMINAÇÃO CAS	LIMITAÇÕES

O EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances) é o inventário europeu de substâncias existentes no comércio. Este inventário contém a lista definitiva de todas as substâncias que se considera existirem no mercado comunitário em 18 de Setembro de 1981.

A ELINCS é a lista das novas substâncias definidas na Directiva 92/32/CEE do Conselho.

³³

Pode remeter, se for caso disso, para a aplicação de acordos e/ou organizações internacionais.

ANEXO VIII
Rotulagem e ficha de informação relativa aos ingredientes

A. Rotulagem do conteúdo

Nos termos do n.º 3 do artigo 11.º do presente regulamento, as seguintes disposições em matéria de rotulagem são aplicáveis às embalagens dos detergentes vendidos ao público em geral.

O peso, em percentagem, classificado de acordo com a seguinte repartição:

- inferior a 5 %,
- igual ou superior a 5 %, mas inferior a 15 %,
- igual ou superior a 15 %, mas inferior a 30 %,
- 30 % e superior,

será utilizado para indicar o conteúdo dos constituintes definidos a seguir, quando forem adicionados numa concentração superior a 0,2 % do peso:

- fosfatos,
- fosfonatos,
- tensioactivos aniónicos,
- tensioactivos catiónicos,
- tensioactivos anfotéricos,
- tensioactivos não-iónicos,
- agentes de branqueamento à base de oxigénio,
- agentes de branqueamento à base de cloro,
- EDTA,
- ácido nitrilotriacético,
- fenóis e fenóis halogenados,
- paradiclorobenzeno,
- hidrocarbonetos aromáticos,
- hidrocarbonetos alifáticos,
- hidrocarbonetos halogenados,
- sabão,

- zeólitos,
- policarboxilatos.

Relativamente a outros constituintes, caso sejam adicionados, não se aplicará a repartição percentual nem o limiar de concentração de 0,2 %. As seguintes categorias de constituintes, caso sejam adicionadas, devem ser mencionadas independentemente da sua concentração:

- enzimas,
- desinfetantes.

Os agentes conservantes, caso sejam adicionados, devem ser mencionados independentemente da sua concentração, recorrendo, sempre que possível, à nomenclatura comum estabelecida no artigo 8.º da Directiva 76/768/CEE.

Caso sejam adicionadas, as substâncias utilizadas em perfumaria incluídas na lista de ingredientes alergénicos, instituída pela primeira vez pelo Comité Científico dos Produtos Cosméticos e dos Produtos Não Alimentares no seu parecer SCCNFP/0017/98³⁴, devem ser mencionadas, independentemente da sua concentração, segundo a nomenclatura estabelecida por esse Comité.

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

B. Rotulagem da informação de dosagem

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

- As quantidades recomendadas e/ou as instruções de dosagem expressas em mililitros ou gramas, correspondendo à carga normal de uma máquina de lavar, para as categorias de dureza especificadas e contendo indicações para um ou dois ciclos de lavagem.
- O número de cargas normais de uma máquina de lavar de roupas com "sujidade normal" que podem ser lavadas com o conteúdo da embalagem utilizando uma água de dureza média, correspondente a 2,5 milimoles de CaCO₃/l.
- Se for fornecido um recipiente de medição, este deve também ter a indicação do seu conteúdo em mililitros ou gramas.

A carga de referência de uma máquina de lavar é de 4,5 kg de roupa seca para os detergentes para roupas normais e de 2,5 kg para os detergentes para roupas delicadas, em conformidade com as definições constantes na Decisão 1999/476/CE da Comissão, relativa ao

³⁴ http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out98_en.html

estabelecimento de critérios ecológicos para a atribuição do rótulo ecológico aos detergentes para roupa. Um detergente é considerado detergente para roupas normais salvo no caso de o fabricante referir que se destina a tecidos que necessitam de cuidados especiais, isto é, lavagem a baixas temperaturas, fibras e cores delicadas.

C. Ficha de informação relativa aos ingredientes

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

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

Todos os ingredientes devem ser enumerados, em ordem decrescente de peso, devendo a lista ser subdividida, em percentagem de peso, de acordo com a seguinte repartição:

- 10 % e superior,
- igual ou superior a 1 %, mas inferior a 10 %,
- igual ou superior a 0,1 %, mas inferior a 1 %,
- inferior a 0,1 %.

As impurezas não serão consideradas ingredientes.

Para cada ingrediente deverá indicar-se a designação química comum ou denominação IUPAC³⁵, o número CAS e, sempre que possível, a denominação INCI³⁶ e a denominação da Farmacopeia Europeia.

³⁵ IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.

³⁶ *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients* (nomenclatura internacional dos produtos cosméticos).

ANEXO IX

Métodos de ensaio e métodos analíticos

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

1. MÉTODO DE REFERÊNCIA (teste de confirmação)

1.1. Definição

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

1.2. Equipamento necessário para a medição

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

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

1.3. Efluente sintético

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

- 160 mg de peptona;
- 110 mg de extracto de carne;
- 30 mg de ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 7 mg de cloreto de sódio (NaCl);
- 4 mg de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- 2 mg de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- 28 mg de monohidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4);
- e 10 ± 1 mg do tensioactivo.

O efluente sintético é preparado todos os dias.

1.4. Preparação das amostras

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

1.5. Funcionamento da instalação

No início, enche-se a cuba de ventilação C e o decantador D com o efluente sintético. O decantador D deve ser fixado a uma altura tal que a cuba de arejamento contenha três litros. Introduce-se 3 ml de um efluente secundário de boa qualidade, recentemente colhido numa instalação de tratamento de águas residuais, essencialmente domésticas. O efluente deve ser mantido em condições aeróbias durante o período compreendido entre a preparação das amostras e a utilização. Em seguida põe-se em marcha o dispositivo de ventilação G, a bomba de ar comprimido E e a bomba doseadora B. O efluente sintético deve passar na cuba de arejamento C ao débito de um litro por hora, o que equivale a um tempo médio de retenção de três horas.

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

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

1.6. Controlo do equipamento de medição

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

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

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

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

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

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

1.7. Cálculo da biodegradabilidade

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

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

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

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

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

2. DETERMINAÇÃO DOS TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS NO ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE

2.1. Princípio

O método baseia-se no facto de o corante catiónico, que é o azul de metileno, produzir com os tensioactivos aniónicos sais azuis [MBAS³⁷] que podem ser extraídos com clorofórmio. A fim de evitar interferências, a extracção é primeiramente efectuada a partir de uma solução alcalina e o extracto é em seguida agitado com uma solução ácida de azul de metileno. A absorvência da fase orgânica separada é medida por fotometria no comprimento de onda de absorção máxima de 650 nm.

2.2. Reagentes e equipamento

2.2.1. Solução tampão pH 10

Dissolver 24 g de monohidrogenocarbonato de sódio NaHCO₃ para análise e 27 g de carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃) para análise em água desionizada e diluir a 1 000 ml.

2.2.2. Solução neutra de azul de metileno

Dissolver 0,35 g de azul de metileno para análise em água desionizada e diluir a 1000 ml. Preparar a solução pelo menos vinte e quatro horas antes da utilização. A absorvência da fase

³⁷ MBAS: substâncias activas com azul de metileno.

clorofórmio do ensaio em branco, comparada à do clorofórmio puro, não deve ultrapassar 0,015 para 1 cm de espessura da camada a 650 nm.

2.2.3. *Solução ácida de azul de metileno*

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

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

2.2.5. *Estermetílico do dodecilbenzeno de ácido sulfônico*

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

2.2.7. *Etanol puro (C_2H_5OH)*

2.2.8. *Ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 M)*

2.2.9. *Solução de fenolftaleína*

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

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

2.2.11. *Ampola de decantação de 250 ml*

2.2.12. *Frasco graduado de 50 ml*

2.2.13. *Frasco graduado de 500 ml*

2.2.14. *Frasco graduado de 1 000 ml*

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

2.2.16. *Medidor de pH*

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

2.2.18. *Papel filtro qualitativo*

2.3. **Método**

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

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

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

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

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

2.4. Curva de aferição

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

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

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

Esta solução padrão contém:

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

representando E o peso da amostra em mg.

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

2.5. Cálculo dos resultados

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

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

representando V o volume em ml da amostra utilizada.

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

2.6. Expressão dos resultados

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

3. DETERMINAÇÃO DOS TENSIOACTIVOS NÃO-IÓNICOS NAS ÁGUAS DOS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

3.1 Princípio

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

O agente de superfície arrastado é dissolvido em acetato de etilo.

Após a separação das fases e evaporação do solvente, o tensioactivo não-iónico é deitado numa solução aquosa com o reagente de Dragendorff modificado ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{ácido acético glacial}$).

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

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

3.2. Reagentes e equipamento

Os reagentes devem ser preparados em água desionizada.

3.2.1. *Acetato de etilo puro, recentemente destilado*

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

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

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

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

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

3.2.6.1. Solução A

Dissolver 1,7 g de nitrato básico de bismuto para análise ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em 20 ml de ácido acético glacial e completar com água até 100 ml. Dissolver em seguida 65 g de iodeto de potássio para análise em 200 ml de água. Misturar estas duas soluções num frasco de gargalo estreito com capacidade de 1 000 ml, juntar 200 ml de ácido acético (3.2.7) e completar com água até 1 000 ml.

3.2.6.2. Solução B

Dissolver 290 g de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para análise em 1 000 ml de água.

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

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

3.2.9. *Diluir o amoníaco: diluir 40 ml de amoníaco para análise ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) com água até 1 000 ml.*

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

3.2.11. *Solução de pirrolidinaditiocarbamato (a seguir denominada «solução de carbato»): dissolver 103 mg de pirrolidinaditiocarbamato sódico ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 500 ml de água aproximadamente, juntar 10 ml de álcool n-amílico para análise e 0,5 g de NaHCO_3 para análise e completar com água até 1 000 ml.*

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

SOLUÇÃO CONCENTRADA

Dissolver 1 249 g de sulfato de cobre para análise ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com 50 ml de ácido sulfúrico 0,5 M e completar com água até 1 000 ml.

SOLUÇÃO PADRÃO

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

3.2.13. *Cloreto de sódio para análise*

3.2.14. *Aparelho de extracção (ver figura 5)*

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

3.2.15. *Ampola de decantação de 250 ml*

3.2.16. *Agitador magnético com íman de 25-30 mm*

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

3.2.18. *Filtros circulares em fibra de vidro de 27 mm de diâmetro; diâmetro das fibras : 0,5-1,5 μ m*

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

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

3.3. **Método**

3.3.1. *Concentração e separação do tensioactivo*

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

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

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

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

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

Juntar água até que o nível atinja a torneira superior.

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

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

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

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

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

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

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

3.3.2. *Precipitação e filtração*

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

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

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

3.3.3. *Dissolução do precipitado*

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

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

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

3.3.4 *Titulação*

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

Juntar em seguida 10 ml de tampão de acetato (3.2.10), mergulhar os eléctrodos na solução e dosear potenciometricamente com a solução de carbato padrão (3.2.11), mantendo a extremidade da bureta imersa na solução.

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

O ponto de equivalência é a intersecção das tangentes às duas partes da curva do potencial. Constatar-se-á na ocasião que a inflexão da curva do potencial se aplanar, o que se pode remediar limpando cuidadosamente o eléctrodo de platina (por polimento mediante um papel abrasivo).

3.3.5. *Contraprova da pureza dos reagentes*

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

3.3.6. *Controlo do factor da «solução de carbato»*

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

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

e todos os resultados das dosagens são multiplicados por este factor.

3.4. **Cálculo dos resultados**

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

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

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

representando:

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

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

f = o factor da solução de carbato.

3.5 **Expressão dos resultados**

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

4. TRATAMENTO PRELIMINAR DOS TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS A EXAMINAR

4.1. Notas preliminares

4.1.1. Tratamento das amostras

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

PRODUTOS	TRATAMENTO
Tensioactivos aniónicos	Nenhum
Detergentes	Extracção alcoólica seguida de separação por troca de iões e de eluição fraccional a partir do permutador de aniões

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

4.1.2. Processo de permuta de iões

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

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

4.1.3. Controlo analítico

Após a homogeneização, o teor em tensioactivos aniónicos do detergente sintético é determinado segundo o método de análise à MBAS. O teor em sabão é determinado de acordo com um método adequado. Esta análise dos produtos é necessária para o cálculo das quantidades exigidas para a preparação das fracções destinadas aos ensaios de biodegradabilidade.

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

4.2. Princípio

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

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

Os tensioactivos não-iónicos permanecem no efluente.

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

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

4.3. Produtos químicos e equipamento

4.3.1. *Água desionizada*

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

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

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

– 50 partes de água (4.3.1)

4.3.4. *Solução de dióxido de carbono no etanol (mais ou menos 0,1 % de CO_2): por meio de um tubo de transferência provido de um disco em vidro poroso incorporado, deixar mergulhar o dióxido de carbono (CO_2) através do etanol (4.3.2.) durante dez minutos. A solução deve ser preparada extemporaneamente.*

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

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

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

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

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

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

4.3.11. *Frasco de vácuo de 2 000 ml*

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

4.3.13. *Banho-maria*

4.3.14. *Estufa de secagem em vazio*

4.3.15. *Termóstato*

4.3.16. *Evaporador rotativo*

4.4. **Extracção e separação dos tensioactivos aniónicos**

4.4.1. *Preparação do extracto*

A quantidade de tensioactivos necessária para o ensaio da biodegradação é aproximadamente 50 g MBAS.

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

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

4.4.2. *Isolamento dos componentes no álcool*

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

Quando os produtos a analisar são pastas ou líquidos, assegurar-se de que a amostra não contém mais de 55 g de tensioactivos aniónicos e de 35 g de sabão. Evaporar esta amostra pesada até à dessecação completa. Dissolver o resíduo em 2 000 ml de etanol e proceder como indicado acima.

No caso de pós de fraca densidade aparente (< 300 g/l), é recomendado aumentar a proporção de etanol na relação 20:1. Evaporar o filtrado de etanol até à dessecação completa, de preferência por meio de um evaporador rotativo. Repetir a operação se for necessária uma maior quantidade de extracto. Dissolver o resíduo em 5 000 ml de uma mistura isopropanol/água.

4.4.3. *Preparação das colunas permutadoras de iões*

COLUNA PERMUTADORA DE CATIÕES

Colocar 600 ml de resina permutadora de catiões (4.3.6.) num copo de 3 000 ml e cobrir juntando 2 000 ml de ácido clorídrico (4.3.8.). Deixar repousar durante pelo menos duas horas agitando de tempos a tempos. Decantar o ácido e transferir a resina para a coluna (4.3.12.) por meio de água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro desionizado como camada de suporte dos permutadores. Lavar a coluna com a água desionizada a um débito de 10-30 ml/min, até que o produto de eluição esteja isento de cloro. Arrastar a água com 2 000 ml de uma mistura isopropanol/água (4.3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está pronta para utilização.

Colocar 600 ml de resina permutadora de aniões (4.3.7.) num copo de 3 000 ml e cobrir juntando 2 000 ml de água desionizada. Deixar o permutador inchar durante pelo menos duas horas. Transferir a resina para a coluna com a água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro desionizado como camada de suporte dos permutadores.

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

4.4.4. *Processo de permuta de iões*

Montar as colunas de permutadores por forma a que a coluna de permutadores de catiões se encontre em cima da coluna de permutadores de aniões. Levar as colunas à temperatura de 50° C por meio de um termóstato. Aquecer 5 000 ml da solução obtida no ponto 4.4.2. até 60° C e passar a solução através do grupo de permutadores a um débito de 20 ml/min. Lavar as colunas com 1 000 ml de uma mistura quente de isopropanol/água (4.3.3.).

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

Eluir em seguida os MBAS da coluna AAT por meio de 5 000 ml de solução de monohidrogenocarbonato de amónio (4.3.5.). Evaporar o eluído até à dessecação sobre um banho de vapor ou num evaporador rotativo. Os resíduos contêm os MBAS (sob forma de sal de amónio) e, eventualmente, os produtos aniónicos não tensioactivos que não prejudicam o ensaio de biodegradação. Juntar água desionizada até à obtenção de um volume determinado e dosear o teor em MBAS numa fracção alíquota. A solução é utilizada como solução padrão dos detergentes aniónicos para o ensaio da biodegradação. A solução deve ser mantida a uma temperatura inferior a 5° C.

4.4.5. *Regeneração das resinas permutadoras de iões*

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

Regenera-se a resina permutadora de aniões fazendo passar na coluna uma quantidade suplementar de uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio (4.3.5.) a um débito de cerca de 10 ml/min. até que o eluído esteja isento de tensioactivos aniónicos (ensaio com azul de metileno). Lavar em seguida o permutador de aniões com uma mistura de 2 000 ml de isopropanol/água (4.3.3). O permutador de aniões pode ser de novo utilizado.

5. TRATAMENTO PRELIMINAR DOS TENSIOACTIVOS NÃO-IÓNICOS A EXAMINAR

5.1. Notas preliminares

5.1.1 Tratamento das amostras

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

PRODUTOS	TRATAMENTO
Tensioactivos não-iónicos	Nenhum
Detergentes	Extracção alcoólica seguida de separação por troca de iões e de eluição fraccional a partir do permutador de aniões

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

5.1.2. Processo de permuta de iões

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

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

5.1.3. Controlo analítico

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

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

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

5.2. Princípio

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

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

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

5.3. Produtos químicos e equipamento

5.3.1. *Água desionizada*

5.3.2. *Etanol, 95 % (v/v) C₂H₅OH (desnaturante admitido: metiletilcetona ou metanol)*

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

- 50 partes (em volume) de isopropanol, CH₃CHOH.CH₃, e
- 50 partes (em volume) de água (5.3.1).

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

0,3 M de NH₄HCO₃ em 1 000 ml de uma mistura isopropanol/água constituída por 60 partes de isopropanol e 40 partes de água (5.3.1.).

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

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

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

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

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

5.3.10. *Frasco de vácuo de 2 000 ml*

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

5.3.12. *Banho-maria*

5.3.13. *Estufa de secagem em vazio*

5.3.14. *Termóstato*

5.3.15. *Evaporador rotativo*

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

5.4.1. *Preparação do extracto*

A quantidade de tensioactivos necessária para o ensaio da degradação é de cerca de 25 g de BiAS.

Aquando da preparação dos extractos para os ensaios da biodegradação, a quantidade de produto utilizada será limitada a 2 000 g no máximo. Deste modo, pode ser necessário recomençar a operação várias vezes a fim de obter uma quantidade suficiente para o ensaio da biodegradação. A experiência demonstrou que uma série de extracções limitadas é preferível a uma única extracção de uma grande quantidade de produto.

5.4.2. *Isolamento dos componentes no álcool*

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

Quando os produtos a analisar são pastas ou líquidos, assegurar-se de que a amostra não contém mais de 25 g de tensioactivos aniónicos e de 35 g de sabão. Evaporar esta amostra pesada até à dessecação completa. Dissolver o resíduo em 500 ml de etanol e proceder como indicado acima.

No caso de pós de fraca densidade aparente (< 300 g/l), é recomendado aumentar a proporção de etanol na relação 20:1.

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

5.4.3 *Preparação das colunas permutadoras de iões*

COLUNA PERMUTADORA DE CATIÕES

Colocar 600 ml de resina permutadora de catiões (5.3.5.) num copo de 3 000 ml e cobrir juntando 2 000 ml de ácido clorídrico (5.3.7.). Deixar repousar durante pelo menos duas horas, agitando de tempos a tempos. Decantar o ácido e transferir a resina para a coluna (5.3.11.) por meio de água desionizada. A coluna deve possuir um tampão em lã de vidro desionizado como camada de suporte dos permutadores. Lavar a coluna com a água desionizada a um débito de 10-30 ml/min, até que o produto de eluição esteja isento de cloro. Arrastar a água com 2 000 ml de uma mistura isopropanol/água (5.3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está pronta para utilização.

COLUNA PERMUTADORA DE ANIÕES

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

Lavar a coluna com uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio 0,3 M (5.3.4) até que esteja isenta de cloreto, o que requer cerca de 5 000 ml de solução. Lavar em seguida com 2 000 ml de água desionizada. Arrastar a água com 2 000 ml de uma mistura isopropanol/água (5.3.3.) a um débito de 10-30 ml/min. A coluna de permutadores está agora sob forma OH e pronta para utilização.

5.4.4. *Processo de permuta de iões*

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

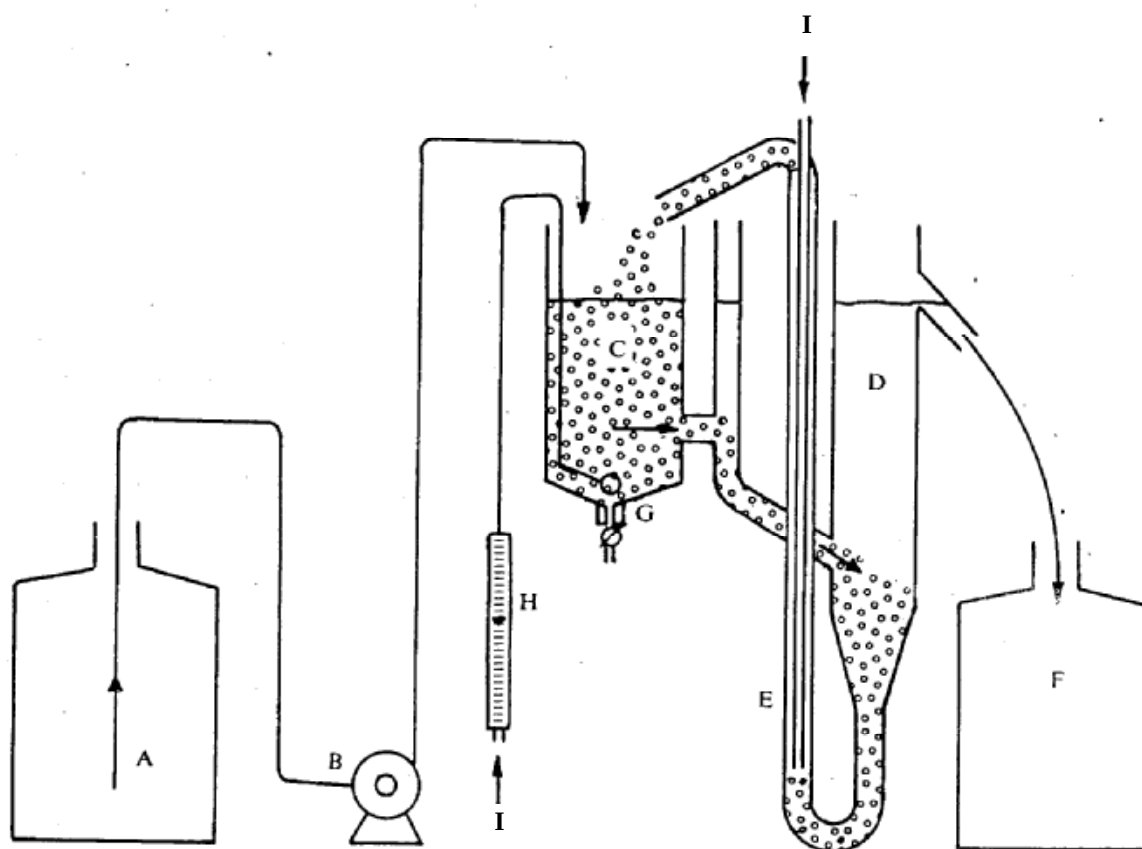
Para obter os tensioactivos não-iónicos, recolher o eluido e a lavagem do filtro fazendo evaporá-los até à dessecação completa, de preferência por meio de um evaporador rotativo. O resíduo contém o BiAS. Juntar água desionizada até à obtenção de um volume determinado e dosear o teor em BiAS, na aliquota.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

5.4.5. *Regeneração das resinas permutadoras de iões*

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

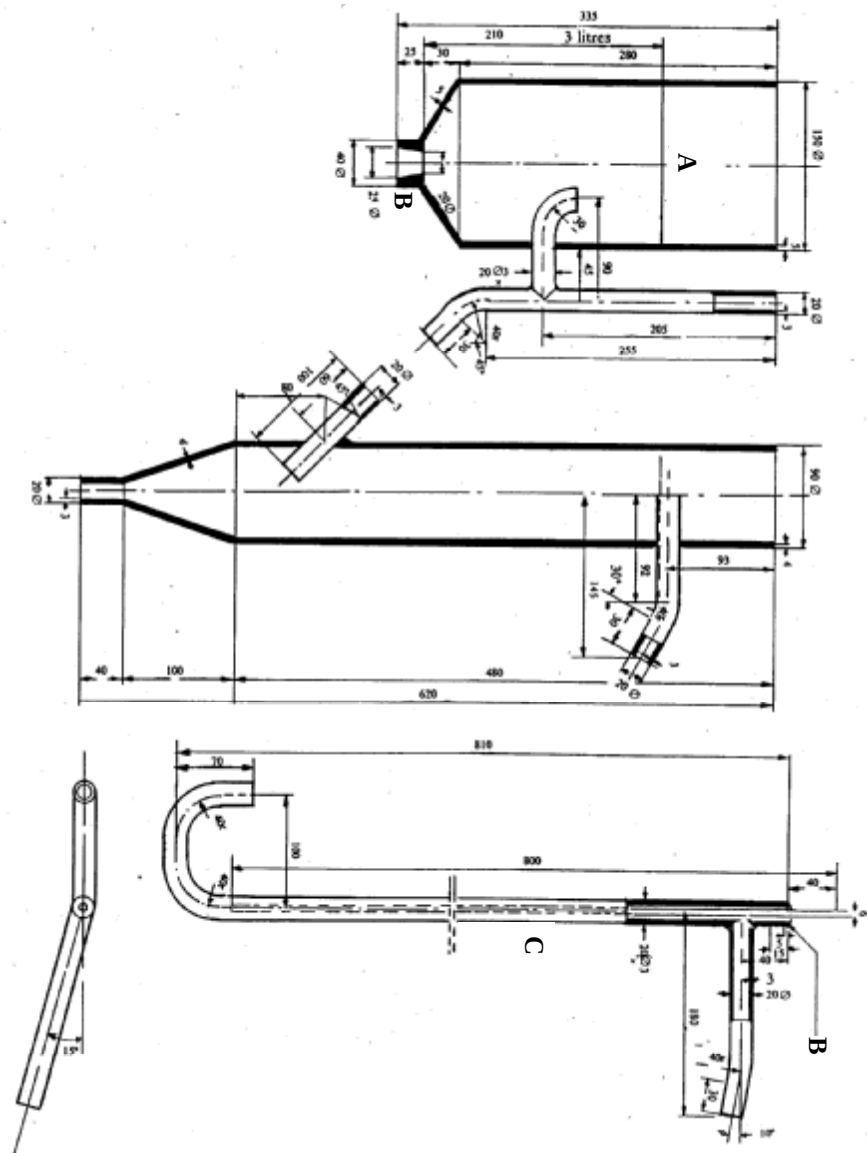
Regenera-se a resina permutadora de aniões, fazendo passar na coluna cerca de 5 000-6 000 ml de uma solução de monohidrogenocarbonato de amónio (5.3.4) a um débito de cerca de 10 ml/min até que o eluido esteja isento de tensioactivos aniónicos (ensaio com azul de metileno). Lavar em seguida o permutador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

Figura 1
Instalação de lama activada: panorâmica



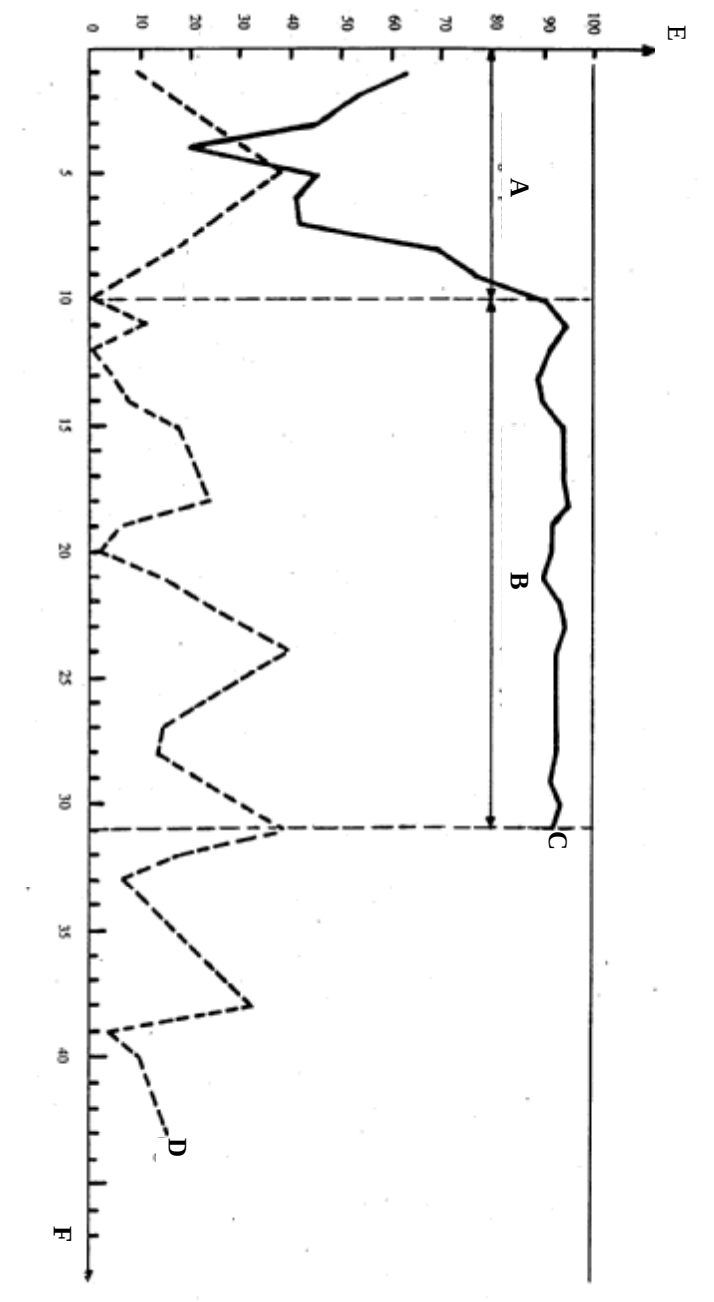
-
- A. Recipiente de armazenagem
 - B. Bomba doseadora
 - C. Cuba de arejamento (*capacidade de três litros*)
 - D. Decantador
 - E. Bomba de ar comprimido
 - F. Recipiente de recolha
 - G. Arejador (vidro poroso)
 - H. Rotâmetro para o ar
 - I. Ar

Figura 2
Instalação de lama activada: pormenor
 (dimensões em milímetros)



- A. Nível do líquido
- B. PVC rígido
- C. Vidro ou matéria plástica resistente à água (PVC rígido)

Figura 3
Cálculo de biodegradabilidade - Teste de confirmação



- A. Período inicial
- B. Período utilizado para o cálculo (*vinete e um dias*)
- C. Tensioactivo rapidamente biodegradável
- D. Tensioactivo dificilmente biodegradável
- E. Biodegradação (%)
- F. Tempo (dias)

Figura 4
Coluna permutadora com câmara de aquecimento
 (dimensões em milímetros)

