RECOMENDAÇÃO DA COMISSÃO

de 6 de Fevereiro de 1987

relativa aos métodos de análise quantitativa para a identificação de fibras acrílicas e modacrílicas bem como de clorofibras e fibras de trivinil

(87/185/CEE)

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia e, nomeadamente, o segundo travessão do seu artigo 155º,

Considerando que o Anexo I da Directiva 71/307/CEE do Conselho, de 26 de Julho de 1971, relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros rspeitantes às denominações têxteis (1), com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 83/623/CEE (2), prevê a etiquetagem obrigatória dos produtos têxteis e estabelece a denominação e a descrição das fibras têxteis; que as fibras que compõem estes produtos, e cuja denominação é indicada na etiqueta, devem ser conformes a esta descrição;

Considerando que o referido anexo prevê que as fibras referidas nos nºs 24, 25, 27 e 35 devem apresentar, na cadeia, percentagens definidas de uma dada unidade monomérica, que constituem o único critério que, em certos casos, permite identificá-las e distingui-las entre si;

Considerando que, aquando dos controlos de conformidade dos produtos têxteis com a composição declarada na etiqueta, pode ser necessário, para reconhecer as fibras acima mencionadas, verificar tais percentagens; que, para este fim, os laboratórios de análise devem dispor de métodos adequados e tanto quanto possível uniformes para a determinação quantitativa do azoto e do cloro, que compõem as unidades monoméricas das referidas fibras;

Considerando que, no actual estado da técnica, nem sempre é possível determinar as percentagens de azoto ou de cloro inerentes exclusivamente às referidas unidades monoméricas, dado que a quantidade destas substâncias só pode ser determinada globalmente, tendo igualmente em conta a eventual presença na fibra de matérias tais como corantes e aditivos que contêm azoto ou cloro; que, nestas condições, não podem ser estabelecidos métodos de análise obrigatórios;

Considerando, contudo, que, a fim de assegurar a indispensável uniformidade dos resultados dos controlos de conformidade dos produtos têxteis, efectuados na Comunidade, é oportuno indicar aos laboratórios métodos de determinação quantitativa de azoto e de cloro tão precisos quanto possível, a que possam recorrer, tendo em conta o estado actual da técnica; que numerosos ensaios interlaboratoriais efectuados no âmbito da Comissão permitiram elaborar tais métodos; que é conveniente, por conseguinte, recomendar a sua utilização em conformidade com os pontos de vista expressos no comité para o sector das directivas relativas às denominações e à etiquetagem dos produtos têxteis,

FORMULOU A PRESENTE RECOMENDAÇÃO:

Artigo 1º

Recomenda-se que os laboratórios que efectuam os controlos de conformidade da composição dos produtos têxteis utilizem os métodos de análise quantitativa que figuram no anexo da presente recomendação, para a identificação das fibras referidas nos nºs 24, 25, 27 e 35 do Anexo I da Directiva 71/307/CEE.

Artigo 2º

Os Estados-membros informarão a Comissão das medidas tomadas em aplicação da presente recomendação.

Artigo 3

Os Estados-membros são destinatários da presente recomendação.

Feito em Bruxelas, em 6 de Fevereiro de 1987.

Pela Comissão

Grigoris VARFIS

Membro da Comissão

(1) JO nº L 185 de 16. 8. 1971, p. 16.
(2) JO nº L 353 de 15. 12. 1983, p. 8.

ANEXO

MÉTODOS DE ANÁLISE QUANTITATIVA RECOMENDADOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE FIBRAS ACRÍLICAS E MODACRÍLICAS BEM COMO DE CLOROFIBRAS E FIBRAS TRIVINIL

Aviso

Os métodos abaixo mencionados nos pontos A e B permitem verificar as percentagens da unidade monomérica fixadas para as fibras acrílicas e modacrílicas, bem como para as clorifibras e fibras trivinil, referidas respectivamente nos nºs 24 e 27 por um lado e 25 e 35 por outro, no Anexo I da Directiva 71/307/CEE.

Todavia, estes métodos não podem ser considerados como o único meio de verificar a conformidade das fibras acima mencionadas com as respectivas descrições. Nos casos de dúvida, os resultados obtidos com a aplicação destes métodos poderão ser verificados mediante a utilização de outras técnicas adequadas, nomeadamente, se se situam no limite dos valores que caracterizam os tipos de fibras em questão.

A. MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE AZOTO COM VISTA À IDENTIFICAÇÃO DE FIBRAS ACRÍLICAS E MODACRÍLICAS REFERIDAS NOS Nºs 24 E 27 DO ANEXO I DA DIRECTIVA 71/703/CEE

1. Âmbito de aplicação

Este método aplica-se, após a eliminação das matérias não fibrosas, na identificação de fibras acrílicas e de fibras modacrílicas no estado puro ou isoladas de uma mistura.

Este método só se aplica se for possível a eliminação prévia e total das substâncias adicionadas, em especial das substâncias azotadas. Os corantes devem, neste caso, ser considerados como substâncias adicionadas, em derrogação da Directiva 72/276/CEE do Conselho (1), relativa às análises das misturas binárias.

2. Princípio

Doseia-se o teor em azoto e calcula-se, através de um factor de conversão, a percentagem em massa da unidade acrilonitrílica presente na fibra.

3. Aparelhos e reagentes

3.1. *Aparelhos*

i) Balão de digestão Kjeldahl de 500 ml;

ii) Aparelho de destilação Kjeldahl;

iii) Aparelho de titulação que permita uma precisão de 0,05 ml.

3.2. *Reagentes*

Todos os reagentes utilizados devem ser de qualidade « puro para análise » e a água deve ser destilada:

i) Sulfato de potássio anidro;

ii) Sulfato de cobre ($CuSO_4$ 5 H_2o);

iii) Ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84 a 20 °C);

iv) Ácido sulfúrico 0,1 N (solução titulada);

v) Solução de hidróxido de sódio 400 g/l: dissolver 400 g de hidróxido de sódio em 400 a 500 ml de água e perfazer até 1 l com água;

vi) Solução de hidróxido de sódio 0,1 N (solução titulada);

vii) Solução de fenolftaleína, utilizada como indicador.

4. Técnica

No que respeita à recolha, tratamento preliminar, secagem e pesagem, devem seguir-se as instruções do ponto I « Generalidades sobre os métodos de análise química quantitativa das misturas binárias de fibras têxteis » da Directiva 72/276/CEE.

(1) JO nº L 173 de 31. 7. 1972, p. 1.

Transferir cerca de 0,5 g de amostra seca, pesada rigorosamente para o balão Kjeldahl e adicionar 10 g de sulfato de potássio, 1 g de sulfato de cobre e 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (densidade 1,84). Agitar ligeiramente o balão, para que todas as fibras sejam completamente impregnadas de ácido.

Colocar o balão em posição inclinada numa hote de aspiração, aquecer lentamente e com precaução no bico de Bunsen ou em qualquer outro aparelho de aquecimento, até à destruição das fibras. Aumentar, em seguida, o aquecimento de forma a manter a solução em ebulição moderada (cerca de 350 °C) durante 30 minutos, ou seja, até a solução se tornar quase incolor (límpida).

Deixar arrefecer o balão e diluir o conteúdo, cuidadosamente, em 150 ml de água.

Deitar cerca de 100 ml de solução de ácido sulfúrico 0,1 N num matrás cónico de 250 ml, que se coloca sob o refrigerante do aparelho de destilação, de forma a que o orifício do tubo de escoamento fique imerso no líquido.

Ligar o balão de Kjeldahl ao aparelho de destilação e neutralizar, lenta e cuidadosamente, com 120 ml de solução de hidróxido de sódio (400 g/l).

Aquecer até atingir uma ebulição moderada e recolher, no mínimo, 100 ml de destilado, a fim de recuperar quantitivamente todo o amoníaco.

No final da destilação, baixar o matrás cónico de modo a que a extremidade do tubo refrigerante se encontre a cerca de 20 mm acima do nível do líquido, e destilar ainda durante um minuto.

Lavar a extremidade do tubo com água destilada e recolher o líquido de lavagem no matrás cónico.

Titular o destilado com a solução titulada de hidróxido de sódio 0,1 N, utilizando a fenolftaeína como indicador.

5. **Cálculo e expressão dos resultados**

A percentagem de azoto na amostra seca é calculada do seguinte modo:

$$A\,\% = \frac{14\,(V_1 n_1 - V_2 n_2)}{10\ m}$$

em que:

$A\,\%$ = percentagem de azoto na amostra seca e pura;

V_1 = volume em mililitros da solução de ácido sulfúrico 0,1 N;

n_1 = normalidade da solução em ácido sulfúrico;

V_2 = volume em mililitros da solução de hidróxido de sódio 0,1 N;

n_2 = normalidade da solução de hidróxido de sódio;

m = massa em gramas da amostra pré-tratada e seca.

Calcular a percentagem da unidade monomérica acrilonitrilo, aproximando até às décimas, de acordos cm a seguinte fórmula:

$$\text{unidade acrilonitrilo}\,\% = A\,\% \times 3{,}788.$$

6. **Precisão do método**

Os limites de confiança dos resultados relativos à percentagem de azoto obtido segundo este método não são superiores a ± 1 para o limite de confiança de 95 %.

B. MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO CLORETO COM VISTA À IDENTIFICAÇÃO DE CLOROFIBRAS E FIBRAS TRIVINIL MENCIONADAS NOS Nºs 25 e 35 DO ANEXO I DA DIRECTIVA 71/307/CEE

1. **Âmbito de aplicação**

Este método aplica-se, depois da eliminação das matérias não fibrosas, na identificação de clorofibras e fibras trivinil no estado puro ou isoladas de uma mistura.

Este método apenas é aplicável se for possível a eliminação prévia e total das substâncias adicionadas, em especial as substâncias cloradas. Em derrogação da directiva relativa às análises de misturas binárias, os corantes devem, neste caso, ser considerados como substâncias adicionadas.

2. **Princípio**

Após a combustão da amostra numa atmosfera de oxigénio, determina-se o teor em cloro e calcula-se, através de factores de conversão, a percentagem em massa da unidade vinil ou vinilideno clorado presente na fibra.

3. **Aparelhos e reagentes**

3.1. *Aparelhos*

i) Matrás de combustão de colo plissado, em vidro de borossilicato, ou equivalente, de cerca de 500 ml fechado por uma rolha esmerilada em vidro de borossilicato sobre a qual é soldado um fio de platina de 0,5 — 0,7 mm de diâmetro e de cerca de 100 mm de comprimento (figura 1);

O matrás e a rolha devem dispor de um dispositivo que assegure que esta última seja estanque, de forma a evitar as perdas de gás durante a combustão;

ii) Dispositivo para queimar a matéria (é recomendado o infravermelho);

iii) Papel de filtro com baixo teor em cloro e em cinzas.

3.2. *Reagentes*

Todos os reagentes utilizados devem ser de qualidade « puro para análise » e a água deve ser destilada.

i) Solução de hidróxido de potássio 0,01 N (solução titulada);

ii) Água oxigenada a 30 % (m/m);

iii) Oxigénio em garrafa;

iv) Ácido perclórico (70 % m/m; d = 1,67);

v) Solução alcólica de difenilcarbazona 0,1 % (m/m);

vi) Solução de mercúrio (II) perclorado 0,01 N padronizado com cloreto de sódio padrão para análise elementar. Para a preparação da solução dispersar 1,1 g de óxido de mercúrio (amarelo) em 800 ml de água e juntar 1,54 ml de ácido perclórico a 70 %; perfazer o volume até 1 000 ml e padronizar com uma solução de cloreto de sódio de título conhecido.

4. **Técnica**

No que se refere à colheita, tratamento preliminar, secagem e pesagem, seguir as instruções fornecidas no ponto I « Generalidades sobre os métodos de análise química quantitativa da misturas binárias das fibras têxteis » da Directiva 72/276/CEE.

Pesar exactamente cerca de 300 mg de amostra seca, e colocá-la sobre o papel de filtro dobrado (segundo as linhas tracejadas da figura 2) e rolar de baixo para cima.

Enrolar o fio de platina aplicado na rolha apertando-o à volta do papel que contém a amostra afastando o pavio para que este saia livremente.

Deitar no matrás de combustão 10 ml de água, 20 ml de solução de hidróxido de potássio 0,01 N e 3 a 4 gotas de água oxigenada.

Fazer passar uma corrente de oxigénio no matrás durante alguns segundos, até à saturação. Acender o pavio, fechar imediatamente o matrás e comprimir a rolha.

Deixar arrefecer o conjunto durante 25 a 30 minutos, durante os quais se agita energicamente o matrás várias vezes de modo a acelerar a absorção dos produtos de combutão.

Encher o colo plissado do matrás com alguns ml de água destilada e em seguida retirar a rolha. Lavar o fio de platina e as paredes do matrás com 50 a 60 ml de água.

Levar à ebulição a solução alcalina durante 3 a 5 minutos e em seguida acidificar a solução com ácido perclórico a 70 %, até atingir um pH de cerca de 3,5.

Adicionar 2 ml de indicador com difenilcarbazona e titular com a solução de mercúrio perclorado N/100 até ao ponto de viragem de incolor para lilás.

Efectuar uma titulação em branco, utilizando as mesmas quantidades de reagente e de papel de filtro que na execução do ensaio.

[A titulação com perclorato de mercúrio (II) e com um indicador cromático pode ser substituída por uma titulação potenciométrica, utilizando um eléctrodo de prata, com uma solução de nitrato de prata de título conhecido].

5. **Cálculo e expressão dos resultados**

Calcular a percentagem de cloro na amostra de fibra seca, em estudo, através da fórmula:

$$Cl\ \% = \frac{(A-B) \times n \times 35{,}46 \times 100}{m}$$

em que

Cl = teor de cloro em percentagem na amostra seca e pura;

A = mililitros de solução de perclorato de mercúrio 0,01 N utilizados na titulação da amostra;

B = mililitros de solução de perclorato de mercúrio 0,01 N utilizados na titulação do ensaio em branco;

n = normalidade da solução de perclorato de mercúrio;

m = massa da amostra pré-tratada e seca, em miligramas.

Calcular a percentagem da unidade monomérica vinil clorado ou vinilideno clorado, aproximando até às décimas, segundo uma das seguintes fórmulas:

— unidade vinil clorado % = Cl % × 1,762,

— unidade vinilideno clorado % = Cl % × 1,367.

6. **Precisão do método**

Os limites de confiança dos resultados relativos à percentagem de cloro obtida por este método não são superiores a ±0,5 para um limite de confiança de 95 %.

7. **Precauções**

— o matrás não deve conter resíduos ou vapores de solventes orgânicos,

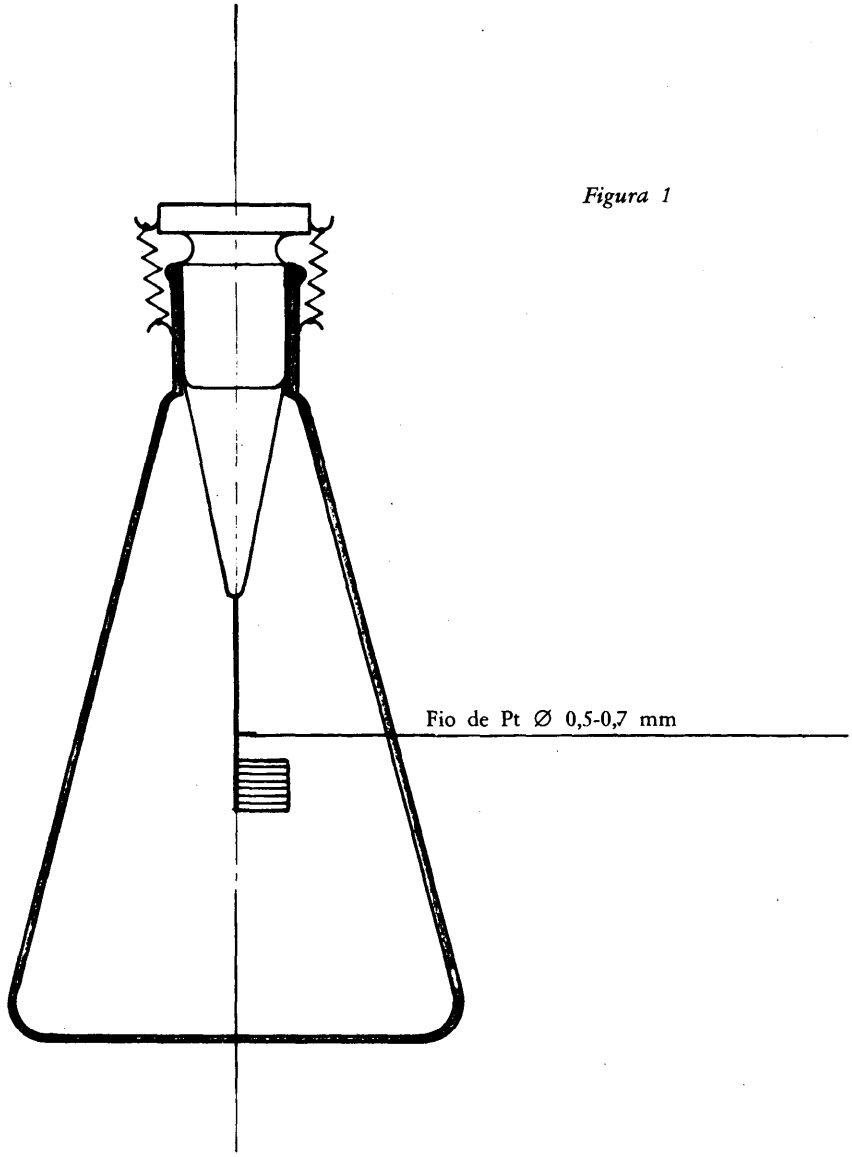
— no caso de o pavio ser acendido manualmente, devem ser tomadas todas as precauções para evitar que o operador sofra qualquer acidente no caso do matrás explodir,

— depois de ter encerrado a amostra no matrás, é conveniente assegurar-se da sua hermeticidade dado que a primeira fase da combustão provoca uma forte pressão.

Figura 1

Matrás de Schöninger

de 500 ml



Papel de filtro

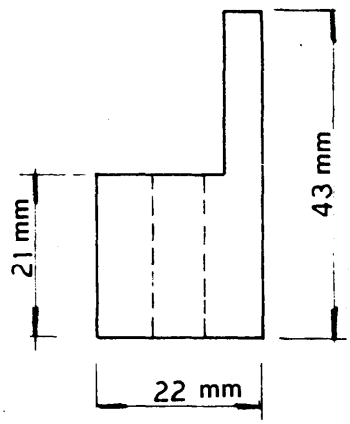


Figura 2