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

►B REGULAMENTO (CE) N.º 2003/2003 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 13 de Outubro de 2003 relativo aos adubos

(Texto relevante para efeitos do EEE)

(JO L 304 de 21.11.2003, p. 1)

Alterado por:

		Jornal Oficial		
		n.º	página	data
►M1	Regulamento (CE) n.º 885/2004 do Conselho de 26 de Abril de 2004	L 168	1	1.5.2004
►M2	Regulamento (CE) n.º 2076/2004 da Comissão de 3 de Dezembro de 2004	L 359	25	4.12.2004

▼B

REGULAMENTO (CE) N.º 2003/2003 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

de 13 de Outubro de 2003

relativo aos adubos

(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 e, nomeadamente, o seu artigo 95.º,

Tendo em conta a proposta da Comissão ([1]),

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

Deliberando nos termos do artigo 251.º do Tratado ([3]),

Considerando o seguinte:

(1) A Directiva 76/116/CEE do Conselho, de 18 de Dezembro de 1975, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos adubos ([4]), a Directiva 80/876/CEE do Conselho, de 15 de Julho de 1980, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto ([5]), a Directiva 87/94/CEE da Comissão, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos processos que têm por objectivo o controlo das características, limites e explosividade dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto ([6]), e a Directiva 77/535/CEE da Comissão, de 22 de Junho de 1977, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos métodos de amostragem e análise dos adubos ([7]), foram várias vezes alteradas de forma substancial. De acordo com a Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu e ao Conselho «Simplificação da Legislação do Mercado Interno» (SLIM) e o Plano de Acção para o Mercado Único, estas directivas devem ser revogadas e substituídas por um único instrumento legal, por razões de clareza.

(2) A legislação comunitária relativa aos adubos é muito técnica no seu conteúdo. Assim, o regulamento constitui o instrumento legal mais apropriado, uma vez que impõe directamente aos fabricantes requisitos precisos que devem ser aplicados ao mesmo tempo e da mesma forma em toda a Comunidade.

(3) Em cada Estado-Membro, os adubos devem apresentar determinadas características técnicas estabelecidas por disposições obrigatórias. Estas disposições, que dizem respeito, em especial, à composição e à definição dos tipos de adubos, à designação desses tipos, à sua identificação e embalagem, diferem de um Estado-Membro para outro. Pela sua disparidade, entravam o comércio na Comunidade e devem, por isso, ser harmonizadas.

([1]) JO C 51 E de 26.2.2002, p. 1, e JO C 227 E de 24.9.2002, p. 503.

([2]) JO C 80 de 3.4.2002, p. 6.

([3]) Parecer do Parlamento Europeu de 10 de Abril de 2002 (JO C 127 E de 29.5.2003, p. 160), posição comum do Conselho de 14 de Abril de 2003 (JO C 153 E de 1.7.2003, p. 56) e decisão do Parlamento Europeu de 2 de Setembro de 2003 (ainda não publicada no Jornal Oficial).

([4]) JO L 24 de 30.1.1976, p. 21. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 98/97/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 18 de 23.1.1999, p. 60).

([5]) JO L 250 de 23.9.1980, p. 7. Directiva com a redacção que lhe foi dada pela Directiva 97/63/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 335 de 6.12.1997, p. 15).

([6]) JO L 38 de 7 de Fevereiro de 1987, p. 1. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 88/126/CEE (JO L 63 de 9.3.1988, p. 12).

([7]) JO L 213 de 22 de Agosto de 1977, p. 1. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 95/8/CE (JO L 86 de 20.4.1995, p. 41).

▼B

(4) Atendendo a que o objectivo da acção encarada, nomeadamente assegurar o mercado interno dos adubos, não pode ser suficientemente realizado pelos Estados-Membros na ausência de critérios técnicos comuns a todos, e pode, devido à dimensão da acção, ser melhor alcançado ao nível comunitário, a Comunidade pode tomar medidas em conformidade com o princípio da subsidiariedade consagrado no artigo 5.º do Tratado. De acordo com o princípio da proporcionalidade consagrado no mesmo artigo, o presente regulamento não excede o necessário para atingir esses objectivos.

(5) É necessário determinar a nível comunitário a designação, a definição e a composição de determinados adubos na Comunidade Europeia (adubos CE).

(6) Devem igualmente ser fixadas para os adubos CE regras comunitárias em matéria de identificação, rastreabilidade e rotulagem, bem como de fecho das embalagens.

(7) Deve ser estabelecido um procedimento a nível comunitário, a ser seguido no caso de um Estado-Membro considerar necessário restringir a colocação de adubos CE no mercado.

(8) A produção dos adubos está sujeita a diversas flutuações devidas às técnicas de fabrico ou às matérias de base. Os processos de amostragem e de análise também podem comportar variações. É, por isso, necessário admitir tolerâncias relativamente aos teores declarados de nutrientes. No interesse do utilizador agrícola, é conveniente manter estas tolerâncias dentro de limites restritos.

(9) Os controlos oficiais destinados a verificar a conformidade dos adubos CE com os requisitos do presente regulamento no que respeita à qualidade e à composição devem ser realizados por laboratórios aprovados pelos Estados-Membros e notificados à Comissão.

(10) O nitrato de amónio constitui o ingrediente principal de toda uma série de produtos, alguns dos quais são utilizados como adubos e outros como explosivos. Devido à natureza especial dos adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto e aos requisitos que daí decorrem no que respeita à segurança pública, à saúde e à protecção dos trabalhadores, é necessário prever regras comunitárias complementares para os adubos CE deste tipo.

(11) Alguns destes produtos podem ser perigosos e ser utilizados, em certos casos, para fins diferentes daqueles a que se destinam, pondo em risco a segurança de pessoas e bens. Convém, portanto, obrigar os fabricantes a tomar as medidas adequadas para evitar tais utilizações e, em especial, para assegurar a rastreabilidade desses adubos.

(12) Por razões de segurança pública, é especialmente importante determinar a nível comunitário as características e as propriedades que distinguem os adubos CE à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto das variedades de nitrato de amónio que servem para o fabrico de produtos utilizados como explosivos.

(13) Os adubos CE à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto devem obedecer a certas características que garantam a sua inocuidade. Os fabricantes devem assegurar que todos os adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto sejam aprovados no ensaio de resistência à detonação antes da colocação desses adubos no mercado.

(14) É necessário fixar regras relativas aos métodos dos ciclos térmicos fechados, mesmo que esses métodos não simulem necessariamente todas as circunstâncias possíveis em caso de transporte e armazenamento.

(15) Os adubos podem ser contaminados por substâncias potencialmente capazes de constituir um risco para a saúde humana e animal ou para o ambiente. Na sequência do parecer do Comité Científico da Toxicidade, Ecotoxicidade e do Ambiente

▼B

(CCTEA), a Comissão tenciona abordar a questão do teor involuntário de cádmio nos adubos minerais e, se for caso disso, elaborará uma proposta de regulamento a apresentar ao Parlamento Europeu e ao Conselho. Quando necessário, será realizada uma revisão semelhante de outros contaminantes.

(16) É conveniente prever um procedimento a ser seguido por qualquer fabricante, ou seu representante, quando pretenda incluir um novo tipo de adubo no Anexo I do presente regulamento, de modo a poder utilizar a menção «ADUBO CE».

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

(18) Os Estados-Membros devem prever sanções a aplicar em caso de infracção às disposições do presente regulamento. Os Estados-Membros poderão prever que um fabricante que infrinja o disposto no artigo 27.º do presente regulamento possa ser multado com uma soma equivalente a dez vezes o valor de mercado da remessa que não cumpra os requisitos.

(19) É conveniente revogar as Directivas 76/116/CEE, 77/535/CEE, 80/876/CEE e 87/94/CEE,

ADOPTARAM O PRESENTE REGULAMENTO:

TÍTULO I

DISPOSIÇÕES GERAIS

CAPÍTULO I

Âmbito de aplicação e definições

Artigo 1.º

Âmbito de aplicação

O presente regulamento é aplicável aos produtos colocados no mercado como adubos e com a indicação «adubo CE».

Artigo 2.º

Definições

Para efeitos do presente regulamento, entende-se por:

a) «Adubo», o material cuja principal função consiste em fornecer nutrientes às plantas;

b) «Nutrientes primários», exclusivamente os elementos azoto, fósforo e potássio;

c) «Nutrientes secundários», os elementos cálcio, magnésio, sódio e enxofre;

d) «Micronutrientes», os elementos boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco, essenciais para o crescimento das plantas em quantidades pequenas em relação às dos nutrientes primários e secundários;

e) «Adubo inorgânico», o adubo cujos nutrientes declarados se apresentam na forma mineral, obtida por extracção ou por processo industrial físico e/ou químico. A cianamida cálcica, a ureia e os produtos provenientes da respectiva condensação e associação, assim como os adubos que contêm micronutrientes quelatados ou complexados são, por convenção, classificados como adubos inorgânicos;

([1]) JO L 184 de 17.7.1999, p. 23.

▼B

f) «Micronutriente quelatado», o micronutriente que se encontra ligado a uma das moléculas orgânicas enumeradas na secção E.3.1 do Anexo I;

g) «Micronutriente complexado», o micronutriente que se encontra ligado a uma das moléculas enumeradas na secção E.3.2 do Anexo I;

h) «Tipo de adubos», os adubos com uma designação comum de tipo, como indicada no Anexo I;

i) «Adubo elementar», o adubo azotado, fosfatado ou potássico, com um teor declarável de apenas um nutriente primário;

j) «Adubo composto», o adubo com um teor declarável de, pelo menos, dois dos nutrientes primários, obtido por processos químicos, mistura ou uma combinação de ambos;

k) «Adubo complexo», o adubo composto, obtido através de reacção química, por solução, ou no seu estado sólido por granulação, com um teor declarável de, pelo menos, dois dos nutrientes primários. No seu estado sólido, cada grânulo contém todos os nutrientes na sua composição declarada;

l) «Adubo de mistura», o adubo obtido através da mistura em seco de vários adubos, sem reacção química;

m) «Adubo foliar», o adubo concebido para aplicação nas folhas de uma planta e absorção foliar dos nutrientes;

n) «Adubo fluido», o adubo em suspensão ou solução;

o) «Adubo em solução», o adubo fluido sem partículas sólidas;

p) «Adubo em suspensão», o adubo com duas fases, no qual as partículas sólidas são mantidas em suspensão na fase líquida;

q) «Declaração», a indicação da quantidade de nutrientes, incluindo a sua forma e solubilidade, garantida de acordo com as tolerâncias especificadas;

r) «Teor declarado», o teor de um elemento ou do seu óxido que, de acordo com a legislação comunitária, é inscrito no rótulo de um adubo CE ou no documento de acompanhamento;

s) «Tolerância», o desvio admissível entre o valor do teor de um nutriente encontrado na análise e o seu valor declarado;

t) «Norma Europeia», a norma CEN (Comité Europeu de Normalização) oficialmente reconhecida pela Comunidade e cuja referência foi publicada no *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*;

u) «Embalagem», o recipiente que se pode fechar, utilizado para manter, proteger, manusear e distribuir adubos e com uma capacidade máxima de 1 000 kg;

v) «Adubo a granel», o adubo não embalado como previsto no presente regulamento;

w) «Colocação no mercado», a entrega de adubo, a título oneroso ou gratuito, ou o armazenamento para efeitos de entrega. A importação de um adubo para o território aduaneiro da Comunidade Europeia é considerada uma colocação no mercado;

x) «Fabricante», a pessoa singular ou colectiva responsável pela colocação de um adubo no mercado; é nomeadamente considerado fabricante o produtor, o importador, o embalador por conta própria ou qualquer pessoa que altere as características de um adubo. No entanto, não é considerado fabricante o distribuidor que não altere as características de um adubo.

▼B

CAPÍTULO II

Colocação no mercado

Artigo 3.º

Adubo CE

Pode ser designado «adubo CE» qualquer adubo pertencente a um dos tipos de adubos enumerados no Anexo I e que obedeça aos requisitos estabelecidos no presente regulamento.

Não pode ser designado «adubo CE» um adubo que não seja conforme com o presente regulamento.

Artigo 4.º

Sede na Comunidade

O fabricante deve ter a sua sede na Comunidade, sendo responsável pela conformidade do «adubo CE» com as disposições do presente regulamento.

Artigo 5.º

Livre circulação

1. Sem prejuízo do artigo 15.º e noutros actos legislativos comunitários, os Estados-Membros não podem proibir, restringir ou entravar, por motivos relacionados com a composição, a identificação, a rotulagem ou a embalagem ou outras disposições do presente regulamento, a colocação no mercado dos adubos munidos da menção «adubo CE» que obedeçam às disposições do presente regulamento.

2. Os adubos munidos da menção «adubo CE» conformes com o presente regulamento circularão livremente na Comunidade.

Artigo 6.º

Menções obrigatórias

1. A fim de obedecer aos requisitos do artigo 9.º, os Estados-Membros podem exigir que a indicação dos teores de azoto, fósforo e potássio dos adubos colocados nos respectivos mercados seja expressa da seguinte forma:

a) Azoto unicamente sob forma de elemento (N); e

b) Fósforo e potássio unicamente sob a forma de elemento (P, K); ou

c) Fósforo e potássio unicamente sob a forma de óxido (P_2O_5, K_2O); ou

d) Fósforo e potássio sob a forma de elemento e de óxido simultaneamente.

Quando optarem por prescrever a indicação dos teores de fósforo e potássio sob a forma de elementos, todas as menções sob a forma de óxidos que constam dos anexos devem ser consideradas sob a forma de elementos e os valores numéricos convertidos com base nas seguintes fórmulas:

a) Fósforo (P) = pentóxido de fósforo (P_2O_5) × 0,436;

b) Potássio (K) = óxido de potássio (K_2O) × 0,830.

2. Os Estados-Membros podem exigir que os teores de cálcio, magnésio, sódio e enxofre dos adubos de nutrientes secundários e, caso sejam preenchidas as condições previstas no artigo 17.º, dos adubos de nutrientes primários colocados nos respectivos mercados sejam expressos:

a) Sob a forma de óxido (CaO, MgO, Na_2O, SO_3); ou

b) Sob a forma de elemento (Ca, Mg, Na, S); ou

c) Sob ambas as formas.

▼B

Para a conversão dos teores de óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de sódio e trióxido de enxofre em teores de cálcio, magnésio, sódio e enxofre, utilizar-se-ão as seguintes fórmulas:

a) Cálcio (Ca) = óxido de cálcio (CaO) × 0,715;

b) Magnésio (Mg) = óxido de magnésio (MgO) × 0,603;

c) Sódio (Na) = óxido de sódio (Na_2O) × 0,742;

d) Enxofre (S) = trióxido de enxofre (SO_3) × 0,400.

Para o teor calculado dos óxidos ou dos elementos, o valor a indicar na declaração será arredondado à casa decimal mais próxima.

3. Os Estados-Membros não podem impedir a colocação no mercado de um «adubo CE» rotulado de ambas as formas mencionadas nos n.os 1 e 2.

4. O teor de um ou vários dos micronutrientes boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio ou zinco dos adubos CE pertencentes aos tipos de adubos enumerados nas secções A, B, C e D do Anexo I deve ser declarado, sempre que se encontrem preenchidas as seguintes condições:

a) Esses micronutrientes são adicionados em quantidades pelo menos iguais às especificadas nas secções E.2.2 e E.2.3 do Anexo I;

b) O adubo CE continua a satisfazer os requisitos das secções A, B, C e D do Anexo I.

5. Quando os micronutrientes forem constituintes habituais das matérias-primas que fornecem os nutrientes primários (N, P, K) e secundários (Ca, Mg, Na, S), podem ser declarados desde que estejam presentes em quantidades mínimas pelo menos iguais às especificadas nas secções E.2.2 e E.2.3 do Anexo I.

6. O teor de micronutrientes será declarado da seguinte maneira:

a) No caso dos adubos pertencentes aos tipos de adubos enumerados na secção E.1 do Anexo I, de acordo com os requisitos fixados na coluna 6 dessa secção;

b) No caso das misturas de adubos referidos na alínea a) que contenham pelo menos dois micronutrientes diferentes e satisfaçam os requisitos da secção E.2.1 do Anexo I e dos adubos pertencentes aos tipos de adubos enumerados nas secções A, B, C e D do Anexo I, indicando:

   i) o teor total expresso em percentagem em massa do adubo,

   ii) o teor solúvel em água, expresso em percentagem em massa do adubo, quando essa solubilidade atinja, pelo menos, metade do teor total.

Quando o micronutriente for completamente solúvel em água, apenas deve ser declarado o teor solúvel em água.

Quando o micronutriente estiver ligado quimicamente a uma molécula orgânica, o teor do micronutriente presente no adubo será declarado imediatamente após o teor solúvel em água, em percentagem em massa do produto, seguida por um dos termos «quelatado por» ou «complexado por», com o nome da molécula orgânica tal como consta da secção E.3 do Anexo I. O nome da molécula orgânica pode ser substituído pelas suas iniciais.

Artigo 7.º

Identificação

1. O fabricante deve fazer acompanhar os adubos CE das indicações de identificação enumeradas no artigo 9.º

2. Se os adubos forem embalados, estas indicações de identificação devem constar das embalagens ou dos rótulos apostos. Se os adubos se apresentarem a granel, as indicações devem constar dos documentos de acompanhamento.

▼B

Artigo 8.º

Rastreabilidade

Sem prejuízo do n.º 3 do artigo 26.º, o fabricante deverá, para garantir a rastreabilidade dos adubos CE, manter os registos da origem dos adubos. Estes registos deverão estar disponíveis para inspecção por parte dos Estados-Membros durante o período de fornecimento do mercado desse adubo e por um período subsequente de 2 anos depois de o fabricante ter deixado de os fornecer.

Artigo 9.º

Indicações

1. Sem prejuízo de outras normas comunitárias, as embalagens, rótulos e documentos de acompanhamento referidos no artigo 7.º devem ostentar as seguintes indicações:

a) Identificação obrigatória:

— A menção «ADUBO CE» em letras maiúsculas;

— Caso exista, a designação do tipo de adubo, em conformidade com o Anexo I;

— Nos adubos de mistura, a indicação «de mistura» após a designação do tipo;

— As indicações adicionais especificadas nos artigos 19.º, 21.º ou 23.º;

— A indicação dos nutrientes deve efectuar-se, simultaneamente, pelos seus nomes e pelos seus símbolos químicos; por exemplo, azoto (N), fósforo (P), pentóxido de fósforo (P_2O_5), potássio (K), óxido de potássio (K_2O), cálcio (Ca), óxido de cálcio (CaO), magnésio (Mg), óxido de magnésio (MgO), sódio (Na), óxido de sódio (Na_2O), enxofre (S), trióxido de enxofre (SO_3), boro (B), cobre (Cu), cobalto (Co), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdénio (Mo), zinco (Zn);

— Caso o adubo contenha micronutrientes, quimicamente ligados, na sua totalidade ou em parte, a uma molécula orgânica, o nome do micronutriente deve ser seguido por um dos seguintes qualificativos:

i) «quelatado por …» (nome do agente quelatante ou respectiva sigla, como consta da secção E.3.1 do Anexo I),

ii) «complexado por …» (nome do agente complexante, como consta da secção E.3.2 do Anexo I).

— Os micronutrientes contidos no adubo, indicados pela ordem alfabética do respectivo símbolo químico: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn;

— As instruções específicas de utilização para os produtos enumerados nas secções E.1 e E.2 do Anexo I;

— A indicação da quantidade de adubos fluidos, expressa em massa. A indicação da quantidade de adubos fluidos em volume ou em massa por volume (quilogramas por hectolitro ou gramas por litro) é facultativa;

— A massa líquida ou bruta e, facultativamente, o volume quando se trate de adubos fluidos. Quando se indicar a massa bruta, deve indicar-se ao lado a massa da tara;

— O nome, a denominação comercial e o endereço do fabricante.

b) Identificação facultativa:

— As indicações enumeradas no Anexo I;

▼B

— As instruções de armazenamento e de manipulação e, para os adubos não enumerados nas secções E.1 e E.2 do Anexo I, instruções específicas de utilização do adubo;

— Indicações sobre as doses e condições de utilização adequadas ao estado do solo e da cultura em que é utilizado o adubo;

— A marca do fabricante e a denominação comercial do produto.

As indicações referidas na alínea b) não podem ser contraditórias com as referidas na alínea a) e devem estar claramente separadas destas últimas.

2. Todas as indicações referidas no n.º 1 devem estar claramente separadas das outras informações constantes das embalagens, dos rótulos e dos documentos de acompanhamento.

3. Os adubos fluidos só podem ser colocados no mercado se o fabricante fornecer instruções adicionais adequadas, referentes, em especial, à temperatura de armazenagem e à prevenção de acidentes durante esta.

4. Para a execução do presente artigo serão adoptadas regras pormenorizadas nos termos do procedimento referido no n.º 2 do artigo 32.º

Artigo 10.º

Rotulagem

1. Os rótulos ou as indicações impressas na embalagem contendo as especificações referidas no artigo 9.º devem ser bem visíveis. As etiquetas devem ser apostas nas embalagens ou no seu sistema de fecho. Se o sistema de fecho for constituído por um selo, este deve ostentar o nome ou marca própria do embalador.

2. As indicações referidas no n.º 1 devem ser claramente legíveis e manter-se indeléveis.

3. Nos casos dos adubos a granel mencionados na segunda frase do n.º 2 do artigo 7.º, um exemplar dos documentos contendo as indicações de identificação deve acompanhar a mercadoria e ser acessível aos organismos de controlo.

Artigo 11.º

Línguas

O rótulo, as indicações na embalagem e os documentos de acompanhamento devem ser redigidos pelo menos na língua ou nas línguas nacionais do Estado-Membro em que o adubo CE for comercializado.

Artigo 12.º

Embalagem

No caso dos adubos CE embalados, a embalagem deve ser fechada de tal maneira ou por um dispositivo tal, que a sua abertura deteriore irremediavelmente o fecho, o selo do fecho ou a própria embalagem. É admitida a utilização de sacos com válvula.

Artigo 13.º

Tolerâncias

1. Os teores de nutrientes dos adubos CE devem ser conformes com as tolerâncias estabelecidas no Anexo II, que se destinam a ter em conta as variações de fabrico, de amostragem e de análise.

2. O fabricante não pode tirar sistematicamente vantagem das tolerâncias estabelecidas no Anexo II.

3. Não é admitida qualquer tolerância para os teores mínimos e máximos especificados no Anexo I.

▼B

Artigo 14.º

Requisitos dos adubos

Só poderão ser incluídos no Anexo I os tipos de adubos que:

a) Forneçam nutrientes de forma eficaz;

b) Sejam objecto de métodos adequados de amostragem, análise e ensaio;

c) Não tenham efeitos prejudiciais sobre a saúde humana, animal, ou das plantas ou sobre o ambiente, em condições normais de utilização.

Artigo 15.º

Cláusula de salvaguarda

1. Se um Estado-Membro tiver motivos válidos para considerar que um determinado adubo CE, apesar de satisfazer os requisitos do presente regulamento, constitui um risco para a segurança ou para a saúde humana, animal, ou das plantas ou para o ambiente, pode provisoriamente proibir ou submeter a condições especiais a colocação desse adubo no mercado, no seu território. Desse facto informará imediatamente os outros Estados-Membros e a Comissão, especificando os motivos que justificaram a sua decisão.

2. A Comissão aprovará uma decisão sobre a questão no prazo de 90 dias a contar da recepção das informações, de acordo com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 32.º

3. As disposições do presente regulamento não impedem que sejam tomadas, pela Comissão ou por um Estado-Membro, medidas justificadas por motivos de segurança pública com vista a proibir, restringir ou entravar a colocação de adubos CE no mercado.

TÍTULO II

DISPOSIÇÕES PARA TIPOS ESPECÍFICOS DE ADUBOS

CAPÍTULO I

Adubos inorgânicos de nutrientes primários

Artigo 16.º

Âmbito de aplicação

O presente capítulo aplica-se aos adubos inorgânicos de nutrientes primários, sólidos ou fluidos, elementares ou compostos, incluindo os que contêm nutrientes secundários e/ou micronutrientes, cujo teor mínimo de nutrientes corresponda ao estabelecido nas secções A, B, C, E.2.2 ou E.2.3 do Anexo I.

Artigo 17.º

Declaração de nutrientes secundários em adubos com nutrientes primários

Os teores de cálcio, magnésio, sódio e enxofre podem ser declarados nutrientes secundários dos adubos CE pertencentes aos tipos de adubos enumerados nas secções A, B e C do Anexo I, na condição de esses elementos estarem presentes, pelo menos, nas quantidades mínimas a seguir especificadas:

a) 2 % de óxido de cálcio (CaO), ou seja, 1,4 % de Ca;

b) 2 % de óxido de magnésio (MgO), ou seja, 1,2 % de Mg;

c) 3 % de óxido de sódio (Na_2O), ou seja, 2,2 % de Na;

d) 5 % de trióxido de enxofre (SO_3), ou seja, 2 % de S.

Nesse caso, a designação do tipo deve ser completada com a indicação adicional prevista no n.º 2, alínea ii), do artigo 19.º

▼B

Artigo 18.º

Cálcio, magnésio, sódio e enxofre

1. A declaração dos teores de magnésio, sódio e enxofre nos adubos enumerados nas secções A, B e C do Anexo I deve ser efectuada de uma das seguintes formas:

a) Teor total expresso em percentagem em massa do adubo;

b) Teor total e teor solúvel em água, expresso em percentagem em massa do adubo, se a solubilidade atingir pelo menos um quarto do teor total;

c) Se um elemento for totalmente solúvel em água, apenas o teor solúvel em água, expresso em percentagem em massa, será declarado.

2. Salvo disposição em contrário no Anexo I, apenas deve ser declarado o teor de cálcio se este for solúvel em água, sendo expresso em percentagem em massa do adubo.

Artigo 19.º

Identificação

1. Além das indicações obrigatórias referidas no n.º 1, alínea a), do artigo 9.º, devem constar as indicações previstas nos n.ºs 2, 3, 4, 5 e 6 do presente artigo.

2. Nos adubos compostos, a seguir à designação do tipo, devem acrescentar-se:

i) Os símbolos químicos dos nutrientes secundários declarados, entre parênteses, imediatamente após os símbolos químicos dos nutrientes primários.

ii) Os valores que indicam os teores de nutrientes primários. Os teores em nutrientes secundários declarados deverão ser indicados entre parênteses, a seguir aos teores dos nutrientes primários.

3. A seguir à designação do tipo, só podem constar os números que indicam os teores de nutrientes primários e secundários.

4. Caso sejam declarados micronutrientes, será fornecida a indicação «com micronutrientes» ou a menção «com», seguida da ou das denominações dos micronutrientes presentes e dos respectivos símbolos químicos.

5. Os teores declarados de nutrientes primários e secundários devem ser expressos em percentagem em massa por um número inteiro, seguido, quando necessário, de uma casa decimal, sempre que exista um método de análise adequado.

Para os adubos que contenham mais de um nutriente declarado, a ordem de indicação dos nutrientes primários será: N, P_2O_5 e/ou P, K_2O e/ou K, e a dos nutrientes secundários será: CaO e/ou Ca, MgO e/ou Mg, Na_2O e/ou Na, SO_3 e/ou S.

Nos teores declarados de micronutrientes deve especificar-se cada um deles e o seu símbolo, indicando-se a sua percentagem em massa como especificado nas secções E.2.2 e E.2.3 do Anexo I, e suas solubilidades.

6. As formas e solubilidades dos nutrientes devem ser igualmente expressas em percentagem em massa do adubo, excepto caso no Anexo I se preveja expressamente a sua indicação de outro modo.

Os valores devem ser indicados com uma casa decimal, excepto no que se refere aos micronutrientes, em que se aplicarão as especificações constantes das secções E.2.2 e E.2.3 do Anexo I.

▼B

CAPÍTULO II

Adubos inorgânicos de nutrientes secundários

Artigo 20.º

Âmbito de aplicação

O presente capítulo aplica-se aos adubos inorgânicos de nutrientes secundários, sólidos ou fluidos, incluindo os que contêm micronutrientes, cujo teor mínimo de nutrientes corresponda ao estabelecido nas secções D, E.2.2 e E.2.3 do Anexo I.

Artigo 21.º

Identificação

1. Além das indicações obrigatórias referidas no n.º 1, alínea a), do artigo 9.º, devem constar as indicações previstas nos n.ºs 2, 3, 4 e 5 do presente artigo.

2. Caso sejam declarados micronutrientes, deve constar a indicação «com micronutrientes» ou a menção «com», seguida da ou das denominações dos micronutrientes presentes e dos respectivos símbolos químicos.

3. Os teores declarados de nutrientes secundários devem ser expressos em percentagem em massa por um número inteiro seguido, eventualmente, sempre que exista um método de análise adequado, de uma casa decimal.

Caso contenham mais de um nutriente secundário, a ordem de indicação será a seguinte:

CaO e/ou Ca, MgO e/ou Mg, Na_2O e/ou Na, SO_3 e/ou S.

Nos teores declarados de micronutrientes deve especificar-se cada um deles e o seu símbolo, indicando-se a sua percentagem em massa como especificado nas secções E.2.2 e E.2.3 do Anexo I, e suas solubilidades.

4. As formas e solubilidades dos nutrientes devem ser igualmente expressas em percentagem em massa do adubo, excepto se no Anexo I se previr expressamente a sua indicação de outro modo.

Os valores devem ser indicados com uma casa decimal, excepto no que se refere aos micronutrientes, em que se aplicarão as especificações constantes das secções E.2.2 e E.2.3 do Anexo I.

5. Salvo disposto em contrário no Anexo I, apenas deve ser declarado o teor de cálcio se este for solúvel em água, sendo expresso em percentagem em massa do adubo.

CAPÍTULO III

Adubos inorgânicos de micronutrientes

Artigo 22.º

Âmbito de aplicação

O presente capítulo aplica-se aos adubos inorgânicos de micronutrientes, sólidos ou fluidos, cujo teor mínimo de nutrientes corresponda ao estabelecido nas secções E.1 e E.2.1 do Anexo I.

Artigo 23.º

Identificação

1. Além das indicações obrigatórias referidas no n.º 1, alínea a), do artigo 9.º, devem constar as indicações constantes dos n.ºs 2, 3, 4 e 5 do presente artigo.

2. Sempre que o adubo contenha mais de um micronutriente, deve constar a designação do tipo «mistura de micronutrientes», seguida dos

▼B

nomes dos micronutrientes presentes e dos respectivos símbolos químicos.

3. Para os adubos que contenham unicamente um micronutriente (secção E.1 do Anexo I), o teor declarado do micronutriente deve ser expresso em percentagem em massa, por um número inteiro, seguido de uma casa decimal, se necessário.

4. As formas e solubilidades dos micronutrientes devem ser expressas em percentagem em massa do adubo, excepto no caso de o Anexo I previr expressamente a sua indicação de outro modo.

O número de casas decimais dos teores de micronutrientes corresponderá às especificações constantes da secção E.2.1 do Anexo I.

5. No que respeita aos produtos constantes das secções E.1 e E.2.1 do Anexo I, o rótulo e os documentos de acompanhamento devem incluir, a seguir às indicações obrigatórias ou facultativas, a seguinte menção:

«A utilizar apenas em caso de comprovada necessidade. Não ultrapassar as doses recomendadas.».

Artigo 24.º

Embalagem

Os adubos CE abrangidos pelas disposições do presente capítulo devem ser embalados.

CAPÍTULO IV

Adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto

Artigo 25.º

Âmbito de aplicação

Para efeitos do presente capítulo, entende-se por adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto, elementares ou compostos, os produtos à base de nitrato de amónio, fabricados para utilização como adubo e com um teor de azoto superior a 28 % em massa sob a forma de nitrato de amónio.

Este tipo de adubo pode conter substâncias inorgânicas ou inertes.

Qualquer substância utilizada no fabrico deste tipo de adubo não deve aumentar a sua sensibilidade térmica, nem a sua tendência à detonação.

Artigo 26.º

Medidas e controlos de segurança

1. O fabricante deve assegurar que os adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto obedeçam ao disposto na secção 1 do Anexo III.

2. A avaliação, análise e ensaio para os controlos oficiais dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto, previstos no presente capítulo, serão efectuados de acordo com os métodos descritos na secção 3 do Anexo III.

3. Para assegurar a rastreabilidade dos adubos CE à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto colocados no mercado, o fabricante deve manter registos dos nomes e moradas dos locais e dos operadores dos locais onde o adubo e os seus principais componentes foram produzidos. Estes registos deverão ficar disponíveis para inspecção por parte dos Estados-Membros durante o período em que o adubo for fornecido ao mercado e por um período subsequente de 2 anos depois de o fabricante ter deixado de os fornecer.

▼B

Artigo 27.º

Ensaio de resistência à detonação

Sem prejuízo das medidas previstas no artigo 26.º, o fabricante deve assegurar que todo o tipo de adubo CE à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto, colocado no mercado, tenha sido aprovado no ensaio de resistência à detonação descrito nas secções 2, 3 (método 1, ponto 3) e 4 do Anexo III do presente regulamento. Esse ensaio deve ser efectuado por um dos laboratórios aprovados a que se refere o n.º 1 do artigo 30.º ou o n.º 1 do artigo 33.º. Os fabricantes deverão entregar os resultados do ensaio à autoridade competente do Estado-Membro em questão pelo menos 5 dias antes da colocação do adubo no mercado, ou, no caso das importações, pelo menos da chegada do adubo às fronteiras da Comunidade. Daí em diante, o fabricante deverá continuar a garantir que todos os fornecimentos do adubo colocados no mercado estejam em condições de ser aprovados no referido ensaio.

Artigo 28.º

Embalagem

Os adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto só podem ser colocados à disposição do utilizador final depois de embalados.

TÍTULO III

AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE DOS ADUBOS

Artigo 29.º

Medidas de controlo

1. Os Estados-Membros podem sujeitar os adubos com a menção «adubo CE» a controlos oficiais destinados a verificar a sua conformidade com o presente regulamento.

Os Estados-Membros devem ter a possibilidade de cobrar taxas que não excedam os custos dos ensaios necessários a essas medidas de controlo, mas os fabricantes não podem ser obrigados a repetir ensaios nem a pagar por ensaios repetidos, quando o primeiro ensaio tenha sido efectuado por um laboratório que preencha as condições constantes do artigo 30.º e tenha demonstrado a conformidade do adubo em questão.

2. Os Estados-Membros devem assegurar que, quando forem realizados controlos oficiais dos adubos CE pertencentes aos tipos de adubos constantes do Anexo I, a amostragem e a análise sejam efectuadas de acordo com os métodos descritos nos Anexos III e IV.

3. O cumprimento das disposições do presente regulamento no que se refere à conformidade com os tipos de adubos, bem como ao respeito dos teores declarados de nutrientes e/ou dos teores declarados em formas e solubilidades destes nutrientes, só pode ser verificado, quando forem realizados controlos oficiais, pela utilização dos métodos de amostragem e análise estabelecidos de acordo com os Anexos III e IV e tendo em conta as tolerâncias especificadas no Anexo II.

4. A adaptação e a actualização dos métodos de medição, amostragem e análise devem seguir o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 32.º e utilizar, sempre que possível, normas europeias. O mesmo procedimento se aplicará à aprovação das regras de aplicação necessárias para especificar as medidas de controlo previstas no presente artigo e nos artigos 8.º, 26.º e 27.º. Tais regras dirão especialmente respeito à frequência com que os ensaios devem ser repetidos, bem como às medidas destinadas a assegurar que os adubos colocados no mercado são idênticos aos adubos ensaiados.

▼B

Artigo 30.º

Laboratórios

1. Os Estados-Membros devem notificar à Comissão a lista dos laboratórios aprovados nos respectivos territórios, competentes para prestar os serviços necessários à avaliação da conformidade dos adubos CE com os requisitos do presente regulamento. Tais laboratórios devem respeitar as normas mencionadas na secção B do Anexo V. Essa notificação deve ser efectuada até 11 de Junho de 2004 e sempre que se verificar qualquer alteração posterior.

2. A Comissão publicará a lista dos laboratórios aprovados no *Jornal Oficial da União Europeia*.

3. Sempre que um Estado-Membro tenha motivos fundamentados para considerar que um laboratório aprovado não cumpre as normas a que se refere o n.º 1, deve submeter a questão ao comité previsto no artigo 32.º. Se o comité considerar que o laboratório não cumpre as referidas normas, a Comissão retirará o nome deste da lista referida no n.º 2.

4. A Comissão aprovará uma decisão sobre a questão no prazo de 90 dias a contar da recepção das informações, de acordo com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 32.º

5. A Comissão publicará a lista alterada no *Jornal Oficial da União Europeia*.

TÍTULO IV

DISPOSIÇÕES FINAIS

CAPÍTULO I

Adaptação dos anexos

Artigo 31.º

Novos adubos CE

1. A inclusão de um novo tipo de adubo no Anexo I será efectuada de acordo com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 32.º

2. Um fabricante ou o seu representante que deseje propor o aditamento de um novo tipo de adubo ao Anexo I e precise, para esse efeito, de apresentar um processo técnico, deve fazê-lo tendo em conta os documentos técnicos referidos na secção A do Anexo V.

3. As alterações necessárias para adaptar os anexos ao progresso técnico serão aprovadas de acordo com o procedimento previsto no n.º 2 do artigo 32.º

Artigo 32.º

Procedimento de comité

1. A Comissão é assistida por um comité.

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

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

3. O comité aprovará o seu regulamento interno.

▼B

CAPÍTULO II

Disposições transitórias

Artigo 33.º

Laboratórios competentes

1. Sem prejuízo do disposto no n.º 1 do artigo 30.º, os Estados-Membros podem, por um período transitório, até 11 de Dezembro de 2007 continuar a aplicar as respectivas disposições nacionais para autorizar os laboratórios competentes a prestar os serviços necessários à avaliação da conformidade dos adubos CE com os requisitos do presente regulamento.

2. Os Estados-Membros devem notificar à Comissão a lista dos referidos laboratórios, fornecendo pormenores sobre os respectivos sistemas de autorização. Essa notificação deve ser efectuada até 11 de Junho de 2004 e de cada vez que se verificar qualquer alteração posterior.

Artigo 34.º

Embalagem e rotulagem

Sem prejuízo do n.º 1 do artigo 35.º, as indicações, embalagens, rótulos e documentos de acompanhamento dos adubos CE referidos em directivas anteriores podem continuar a ser utilizados até 11 de Junho de 2005.

CAPÍTULO III

Disposições finais

Artigo 35.º

Directivas revogadas

1. São revogadas as Directivas 76/116/CEE, 77/535/CEE, 80/876/CEE e 87/94/CEE.

2. As remissões para as directivas revogadas devem considerar-se como feitas para o presente regulamento. Em especial, as derrogações ao artigo 7.º da Directiva 76/116/CEE que tiverem sido concedidas pela Comissão ao abrigo do n.º 6 do artigo 95.º do Tratado devem ser entendidas como derrogações ao artigo 5.º do presente regulamento e continuar a produzir efeitos não obstante a entrada em vigor do presente regulamento. Na pendência da adopção das sanções previstas no artigo 36.º, os Estados-Membros podem continuar a aplicar sanções por infracções à legislação nacional que aplica as directivas referidas no n.º 1.

Artigo 36.º

Sanções

Os Estados-Membros devem determinar o regime de sanções a aplicar em caso de infracção às disposições do presente regulamento, adoptando todas as medidas necessárias para assegurar a sua aplicação. As sanções previstas devem ser eficazes, proporcionadas e dissuasivas.

Artigo 37.º

Disposições nacionais

Os Estados-Membros devem notificar a Comissão até 11 de Junho de 2005 as disposições nacionais que tiverem aprovado nos termos dos n.os 1 e 2 do artigo 6.º, do n.º 1 do artigo 29.º e do artigo 36.º, devendo notificar-lhe igualmente e sem demora qualquer subsequente alteração dessas disposições.

▼B

Artigo 38.º

Entrada em vigor

O presente regulamento entra em vigor 20 dias após a sua publicação no *Jornal Oficial da União Europeia*, com excepção do artigo 8.º e do n.º 3 do artigo 26.º que entram em vigor em 11 de Junho de 2005.

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

▼B

ÍNDICE

ANEXO I — **Lista dos tipos de adubos CE**

A. Adubos inorgânicos elementares de nutrientes primários

A.1. Adubos azotados

A.2. Adubos fosfatados

A.3. Adubos potássicos

B. Adubos inorgânicos compostos de nutrientes primários

B.1. Adubos NPK

B.2. Adubos NP

B.3. Adubos NK

B.4. Adubos PK

C. Adubos inorgânicos fluidos

C.1. Adubos fluidos elementares

C.2. Adubos fluidos compostos

D. Adubos inorgânicos de nutrientes secundários

E. Adubos inorgânicos de micronutrientes

E.1. Adubos que contêm apenas um micronutriente

E.1.1. Boro

E.1.2. Cobalto

E.1.3. Cobre

E.1.4. Ferro

E.1.5. Manganês

E.1.6. Molibdénio

E.1.7. Zinco

E.2. Teor mínimo de micronutrientes em percentagem em massa dos adubos

E.3. Lista de agentes orgânicos quelatantes e complexantes autorizados para micronutrientes

ANEXO II — **Tolerâncias**

1. Adubos inorgânicos elementares de nutrientes primários valores absolutos em percentagem em massa expressos em N, P_2O_5, K_2O, MgO e CL

2. Adubos inorgânicos compostos de nutrientes primários

3. Nutrientes secundários em adubos

4. Micronutrientes em adubos

ANEXO III — **Disposições técnicas relativas a adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto**

1. Características e limites de um adubo elementar à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto

2. Descrição do ensaio de detonação relativo a adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto

3. Métodos de avaliação da conformidade com os limites especificados nos anexos III-1 e III-2

4. Determinação da resistência à detonação

ANEXO IV — **Métodos de amostragem e de análise**

A. Método de amostragem para o controlo dos adubos

1. Objectivo e âmbito de aplicação

▼B

2. Agentes competentes para a amostragem
3. Definições
4. Aparelhos e utensílios
5. Requisitos quantitativos
6. Instruções relativas à colheita, preparação e acondicionamento das amostras
7. Acondicionamento das amostras finais
8. Registo de amostragem
9. Destino das amostras

B. Métodos para a análise de adubos

Observações gerais

Disposições gerais relativas aos métodos de análise dos adubos

Método 1 — Preparação da amostra para análise

Métodos 2 — Azoto

Método 2.1. — Determinação do azoto amoniacal

Método 2.2. — Determinação do azoto nítrico e amoniacal

Método 2.2.1. — Determinação do azoto nítrico e amoniacal segundo Ulsch

Método 2.2.2. — Determinação do azoto nítrico e amoniacal segundo Arnd

Método 2.2.3. — Determinação do azoto nítrico e amoniacal segundo Devarda

Método 2.3. — Determinação do azoto total

Método 2.3.1. — Determinação do azoto total na cianamida cálcica isenta de nitratos

Método 2.3.2. — Determinação do azoto total na cianamida cálcica contendo nitratos

Método 2.3.3. — Determinação do azoto total na ureia

Método 2.4. — Determinação do azoto cianamídico

Método 2.5. — Determinação espectrofotométrica do biureto na ureia

Método 2.6. — Determinação das diferentes formas de azoto na mesma amostra

Método 2.6.1. — Determinação das diferentes formas de azoto na mesma amostra nos adubos que contêm azoto sob as formas nítrica, amoniacal, ureica e cianamídica

Método 2.6.2. — Determinação das diferentes formas de azoto nos adubos que só contenham azoto sob as formas nítrica, amoniacal e ureica

Métodos 3 — Fósforo

Método 3.1. — Extracções

Método 3.1.1. — Extracção do fósforo solúvel em ácidos minerais

Método 3.1.2. — Extracção do fósforo solúvel em ácido fórmico a 2 % (20 g/l)

Método 3.1.3. — Extracção do fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % (20 g por litro)

Método 3.1.4. — Extracção do fósforo solúvel em citrato de amónio neutro

Método 3.1.5. — Extracção pelo citrato de amónio alcalino

Método 3.1.5.1. — Extracção do fósforo solúvel segundo Petermann, a 65 °C

Método 3.1.5.2. — Extracção do fósforo solúvel segundo Petermann, à temperatura ambiente

Método 3.1.5.3. — Extracção do fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino de Joulie

▼B

Método 3.1.6.	— Extracção do fósforo solúvel em água
Método 3.2.	— Determinação do fósforo extraído (Método gravimétrico pelo fosfomolibdato de quinoleína)
Método 4	— Potássio
Método 4.1.	— Determinação do teor de potássio solúvel em água
Método 5	—
Método 6	— Cloro
Método 6.1.	— Determinação dos cloretos na ausência de matérias orgânicas
Métodos 7	— Granulometria
Método 7.1.	— Determinação da granulometria a seco
Método 7.2.	— Determinação da granulometria dos fosfatos naturais macios
Métodos 8	— Nutrientes secundários
Métodos 8.1.	— Extracção do cálcio total, do magnésio total, do sódio total e do enxofre total presente sob a forma de sulfato
Método 8.2.	— Extracção do enxofre total presente sob diversas formas
Método 8.3.	— Extracção das formas solúveis em água do cálcio, do magnésio, do sódio e do enxofre (sob a forma de sulfatos)
Método 8.4.	— Extracção do enxofre solúvel em água quando o enxofre estiver presente sob diversas formas
Método 8.5	— Extracção e determinação do enxofre elementar
Método 8.6	— Determinação manganimétrica do cálcio extraído após precipitação sob a forma de oxalato
Método 8.7.	— Determinação do magnésio por espectrometria de absorção atómica
Método 8.8.	— Determinação do magnésio por complexometria
Método 8.9.	— Determinação dos sulfatos
Método 8.10.	— Determinação do sódio extraído
Métodos 9	— Micronutrientes em concentrações inferiores ou iguais a 10 %
Método 9.1.	— Extracção dos micronutrientes totais
Método 9.2.	— Extracção dos micronutrientes solúveis em água
Método 9.3.	— Eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos
Método 9.4.	— Determinação dos micronutrientes em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica (técnica geral)
Método 9.5.	— Determinação do boro em extractos de adubos por espectrometria com a azometina-h
Método 9.6.	— Determinação do cobalto em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica
Método 9.7.	— Determinação do cobre em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica
Método 9.8.	— Determinação do ferro em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica
Método 9.9.	— Determinação do manganês em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica
Método 9.10.	— Determinação do molibdénio em extractos de adubos por espectrometria de um complexo com tiocianato de amónio
Método 9.11.	— Determinação do zinco em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

▼B

Métodos 10 — Micronutrientes micronutrientes em concentrações superiores a 10 %

Método 10.1. — Extracção dos micronutrientes totais

Método 10.2. — Extracção dos micronutrientes solúveis em água

Método 10.3. — Eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos

Método 10.4. — Determinação dos micronutrientes em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica (técnica geral)

Método 10.5. — Determinação do boro em extractos de adubos por titulação acidimétrica

Método 10.6. — Determinação do cobalto em extractos de adubos por gravimetria com 1-nitroso-2-naftol

Método 10.7. — Determinação do cobre em extractos de adubos por titulação

Método 10.8. — Determinação do ferro em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

Método 10.9. — Determinação do manganês em extractos de adubos por titulação

Método 10.10. — Determinação do molibdénio em extractos de adubos por gravimetria com 8-hidroxiquinolina

Método 10.11. — Determinação do zinco em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

ANEXO V

A. Lista de documentos que os fabricantes ou os seus representantes devem consultar por forma a preparar um processo técnico documental para aditamento de novos tipos de adubos ao anexo I do presente regulamento

B. Normas de acreditação relativas aos laboratórios que são competentes para fornecer os serviços necessários à avaliação da conformidade dos adubos CE com as prescrições do presente regulamento e dos seus anexos

ANEXO I

LISTA DOS TIPOS DE ADUBOS CE

A. **Adubos inorgânicos elementares de nutrientes primários**

A.1. *Adubos azotados*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
1(a)	Nitrato de cálcio (nitrato de cal)	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial o nitrato de cálcio assim como, eventualmente, o nitrato de amónio	15 % N Azoto expresso em azoto total ou azoto nítrico e amoniacal. Teor máximo de azoto amoniacal: 1,5 % de N		Azoto total *Indicação facultativa suplementar:* Azoto nítrico Azoto amoniacal
1(b)	Nitrato de cálcio e de magnésio (nitrato de cal e de magnésio)	Produto obtido por via química, contendo como componentes essenciais nitrato de cálcio e nitrato de magnésio	13 % N Azoto expresso em azoto nítrico. Teor mínimo de magnésio sob a forma de sais solúveis em água, expresso em óxido de magnésio: 5 % de MgO		Azoto nítrico Óxido de magnésio solúvel em água
1(c)	Nitrato de magnésio	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial o nitrato de magnésio hexa-hidratado	10 % N Azoto expresso em azoto nítrico 14 % MgO Magnésio expresso em óxido de magnésio solúvel em água	Quando comercializado na forma de cristais pode acrescentar-se a indicação «na forma cristalina»	Azoto nítrico Óxido de magnésio solúvel em água
2(a)	Nitrato de sódio (nitrato de soda)	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial o nitrato de sódio	15 % N Azoto expresso em azoto nítrico		Azoto nítrico

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
2(b)	Nitrato do Chile	Produto preparado a partir de «caliche», contendo nitrato de sódio como componente essencial	15 % N Azoto expresso em azoto nítrico		Azoto nítrico
3(a)	Cianamida cálcica	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial cianamida cálcica, assim como óxido de cálcio e eventualmente pequenas quantidades de sais amoniacais e ureia	18 % N Azoto expresso em azoto total, do qual pelo menos 75 % do azoto declarado se encontra sob a forma de cianamida		Azoto total
3(b)	Nitrocianamida cálcica (cianamida cálcica com nitrato)	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial a cianamida cálcica, assim como óxido de cálcio e eventualmente pequenas quantidades de sais amoniacais e de ureia, com adição de nitrato	18 % N Azoto expresso em azoto total, do qual pelo menos 75 % do azoto não nítrico declarado se encontra sob a forma de cianamida. Teor de azoto nítrico: — mínimo: 1 % N — máximo: 3 % N		Azoto total Azoto nítrico
4	Sulfato de amónio	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial sulfato de amónio	20 % N Azoto expresso em azoto amoniacal		Azoto amoniacal
5	Nitrato de amónio ou nitrato de amónio com calcário	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial nitrato de amónio e podendo conter cargas tais como calcário moído, sulfato de cálcio, dolomite moída, sulfato de magnésio, kieserite	20 % N Azoto expresso em azoto nítrico e azoto amoniacal, em que cada uma destas formas deve representar aproximadamente 50 % do azoto presente. Ver Anexos III.1 e III.2 do presente regulamento, se necessário	A designação «nitrato de amónio com calcário» só pode ser utilizada para obter adubos que contenham, para além do nitrato de amónio, apenas carbonato de cálcio (por exemplo calcário) e/ou carbonato de magnésio e carbonato de cálcio (por exemplo, dolomite). O teor de carbonatos do adubo deve ser, pelo menos, 20 %. O grau de pureza desses carbonatos deve ser, pelo menos 90 %	Azoto total Azoto nítrico Azoto amoniacal

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
6	Sulfonitrato de amónio	Produto obtido por via química, contendo como componentes essenciais nitrato de amónio e sulfato de amónio	25 % N Azoto expresso em azoto amoniacal e nítrico. Teor mínimo de azoto nítrico: 5 %		Azoto total Azoto amoniacal Azoto nítrico
7	Sulfonitrato de amónio com magnésio	Produto obtido por via química, contendo como componentes essenciais nitrato de amónio, sulfato de amónio e sulfato de magnésio	19 % N Azoto expresso em azoto amoniacal e nítrico. Teor mínimo de azoto nítrico: 6 % N 5 % MgO Magnésio sob a forma de sais solúveis em água, expresso em óxido de magnésio		Azoto total Azoto amoniacal Azoto nítrico Óxido de magnésio solúvel em água
8	Nitrato de amónio com magnésio	Produto obtido por via química, contendo como componentes essenciais nitratos de amónio e sais compostos de magnésio (dolomite, carbonato de magnésio e/ou sulfato de magnésio)	19 % N Azoto expresso em azoto amoniacal e nítrico. Teor mínimo de azoto nítrico: 6 % N 5 % MgO Magnésio expresso em óxido de magnésio total		Azoto total Azoto amoniacal Azoto nítrico Óxido de magnésio total e, eventualmente, óxido de magnésio solúvel em água
9	Ureia	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial a carbodiamida (carbamida)	44 % N Azoto ureico total (incluindo biureto). Teor máximo de biureto: 1,2 %		Azoto total, expresso em azoto ureico
10	Crotonilideno-diureia	Produto obtido por reacção de ureia como crotonaldeído Composto monomérico	28 % N Azoto expresso em azoto total Teor mínimo do azoto proveniente da crotonilideno-diureia: 25 % Teor máximo de azoto ureico: 3 %		Azoto total Azoto ureico, desde que represente, no mínimo, 1 % em massa Azoto de crotonilideno-diureia

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
11	Isobutilideno-diureia	Produto obtido por reacção de ureia como isobutiraldeído Composto monomérico	28 % N Azoto expresso em azoto total Teor mínimo do azoto proveniente da isobutilideno-diureia: 25 % Teor máximo de azoto ureico: 3 %		Azoto total Azoto ureico, desde que represente, no mínimo, 1 % em massa Azoto de isobutilideno-diureia
12	Ureia-formaldeído	Produto obtido por reacção de ureia com formaldeído, contendo, essencialmente, moléculas de ureia-formaldeído Composto polimérico	36 % azoto total Azoto expresso em azoto total No mínimo 3/5 do teor declarado de azoto devem ser solúveis em água quente Teor mínimo do azoto proveniente da ureia-formaldeído: 31 % Teor máximo de azoto ureico: 5 %		Azoto total Azoto ureico, desde que represente, no mínimo, 1 % em massa Azoto de ureia-formaldeído solúvel em água fria Azoto de ureia-formaldeído solúvel unicamente em água quente
13	Adubo azotado com crotonilideno--diureia	Produto obtido por via química, contendo crotonilideno-diureia e um adubo elementar azotado [Lista A-1, com excepção dos produtos 3 a), 3 b) e 5]	18 % N expresso em azoto total Teor mínimo de azoto na forma amoniacal e/ou nítrica e/ou ureica: 3 % No mínimo, 1/3 do teor declarado de azoto total deve ser proveniente da crotonilideno-diureia Teor máximo de biureto: (N ureico + N de crotonilideno--diureia) × 0,026		Azoto total Cada uma das formas que represente, no mínimo, 1 %: — azoto nítrico — azoto amoniacal — azoto ureico Azoto de crotonilideno-diureia
14	Adubo azotado com isobutilideno--diureia	Produto obtido por via química, contendo isobutilideno-diureia e um adubo elementar azotado [Lista A-1, com excepção dos produtos 3 a), 3 b) e 5]	18 % N expresso em azoto total Teor mínimo de azoto na forma amoniacal e/ou nítrica e/ou ureica: 3 % No mínimo, 1/3 do teor declarado de azoto total deve ser proveniente da isobutilideno-diureia		Azoto total Cada uma das formas que represente, no mínimo, 1 %: — azoto nítrico — azoto amoniacal

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
			Teor máximo de biureto: (N ureico + N de isobutilideno--diureia) × 0,026		— azoto ureico Azoto de isobutilideno-diureia
15	Adubo azotado com ureia--formaldeído	Produto obtido por via química, contendo ureia-formaldeído e um adubo elementar azotado [Lista A--1, com excepção dos produtos 3 a), 3 b) e 5]	18 % N expresso em azoto total Teor mínimo de azoto na forma amoniacal e/ou nítrica e/ou ureica: 3 % No mínimo, 1/3 do teor declarado de azoto total deve ser proveniente da ureia-formaldeído No mínimo, 3/5 do azoto proveniente da ureia-formaldeído devem ser solúveis em água quente Teor máximo de biureto: (N ureico + ureia-formaldeído) × 0,026		Azoto total Cada uma das formas que represente, no mínimo, 1 %: — azoto nítrico — azoto amoniacal — azoto ureico Azoto de ureia-formaldeído Azoto de ureia-formaldeído solúvel em água fria Azoto de ureia-formaldeído solúvel unicamente em água quente
16	Sulfato de amónio com inibidor de nitrificação (dicianodiamida)	Produto obtido por via química, contendo sulfato de amónio e dicianodiamida	20 % N Azoto expresso em azoto total Teor mínimo de azoto amoniacal: 18 % Teor mínimo de azoto proveniente da dicianodiamida: 1,5 %		Azoto total Azoto amoniacal Azoto de dicianodiamida Informações técnicas ([a])
17	Sulfonitrato de amónio com inibidor de nitrificação (diciano-diamida)	Produto obtido por via química, contendo sulfonitrato de amónio e dicianodiamida	24 % N Azoto expresso em azoto total Teor mínimo de azoto nítrico: 3 % Teor mínimo de azoto proveniente da dicianodiamida: 1,5 %		Azoto total Azoto nítrico Azoto amoniacal Azoto de dicianodiamida Informações técnicas ([a])

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
18	Ureia-sulfato de amónio	Produto obtido por via química a partir de ureia e sulfato de amónio	30 % N Azoto expresso em azoto amoniacal e ureico Teor mínimo de azoto amoniacal: 4 % Teor mínimo de enxofre, expresso em trióxido de enxofre: 12 % Teor máximo de biureto: 0,9 %		Azoto total Azoto amoniacal Azoto ureico Trióxido de enxofre solúvel em água

(a) O responsável pela colocação no mercado fará acompanhar cada embalagem ou carga a granel de informações técnicas tão completas quanto possível. Essas informações devem permitir, nomeadamente, que o utilizador possa determinar os períodos de utilização e as doses de aplicação adequados à cultura a que o adubo se destina.

A.2. *Adubos fosfatados*

Para os adubos vendidos na forma granulada e para cujos componentes de base existe um critério de granulometria (adubos 1, 3, 4, 5, 6, e 7), esta é estabelecida por meio de um método de análise apropriado.

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
1	Escórias de desfosforação: — Fosfatos Thomas — Escórias Thomas	Produto obtido em siderurgia pelo tratamento da gusa fosforosa e contendo como componentes essenciais silicofosfatos de cálcio	12 % P_2O_5 Fósforo expresso em pentóxido de fósforo solúvel em ácidos minerais, do qual pelo menos 75 % do teor declarado de pentóxido de fósforo é solúvel em ácido cítrico a 2 % ou 10 % P_2O_5 Fósforo expresso em pentóxido de fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % Granulometria:		Pentóxido de fósforo total (solúvel nos ácidos minerais), do qual 75 % (a indicar em percentagem em massa) solúvel no ácido cítrico a 2 % (para a comercialização em França, em Itália, em Espanha, em Portugal, na Grécia ►M1 , na República Checa, na Estónia, em Chipre, na Letónia, na Lituânia, na Hungria, em Malta, na Polónia, na Eslovénia e na Eslováquia ◄)

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
			— passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm — passagem de, pelo menos, 96 % num peneiro com abertura de malha de 0,630 mm		Pentóxido de fósforo total (solúvel nos ácidos minerais) e pentóxido de fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % (para a comercialização no Reino Unido) Pentóxido de fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % (para a comercialização na Alemanha, na Bélgica, na Dinamarca, na Irlanda, no Luxemburgo, nos Países Baixos e na Áustria)
2(a)	Superfosfato simples	Produto obtido por reacção do fosfato mineral moído com ácido sulfúrico e contendo como componente essencial o fosfato monocálcico, assim como o sulfato de cálcio	16 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro, do qual pelo menos 93 % do teor declarado de P_2O_5 é solúvel em água Amostra para ensaio: 1 g		Pentóxido de fósforo solúvel em citrato de amónio neutro Pentóxido de fósforo solúvel em água
2(b)	Superfosfato concentrado	Produto obtido pela reacção do fosfato mineral moído com ácido sulfúrico e ácido fosfórico, contendo como componente essencial fosfato monocálcico, assim como sulfato de cálcio	25 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro, do qual pelo menos 93 % do teor declarado de P_2O_5 é solúvel em água Amostra para ensaio: 1 g		Pentóxido de fósforo solúvel em citrato de amónio neutro Pentóxido de fósforo solúvel em água
▼M2 2(c)	Superfosfato triplo	Produto obtido por reacção do fosfato mineral moído com ácido fosfórico e contendo como componente essencial o fosfato monocálcico	38 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro, do qual pelo menos 85 % do teor declarado de P_2O_5 é solúvel em água Amostra para ensaio: 3 g		Pentóxido de fósforo solúvel em citrato de amónio neutro Pentóxido de fósforo solúvel em água

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
3	Fosfato natural parcialmente solubilizado	Produto obtido pela solubilização parcial do fosfato natural moído com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico e contendo como componentes essenciais fosfato monocálcico, fosfato tricálcico e sulfato de cálcio	20 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em ácidos minerais, do qual pelo menos 40 % do teor declarado de P_2O_5 é solúvel em água Granulometria: — passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm — passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,630 mm		Pentóxido de fósforo total (solúvel em ácidos minerais) Pentóxido de fósforo solúvel em água
4	Fosfato bicálcico	Produto obtido pela precipitação do ácido fosfórico solubilizado dos fosfatos minerais ou de ossos, e contendo como componente essencial o fosfato bicálcico di-hidratado	38 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Petermann) Granulometria: — passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm — passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,630 mm		Pentóxido de fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino
5	Fosfato desagregado	Produto obtido por tratamento térmico de fosfato natural moído, sob a acção de compostos alcalinos e de ácido silícico, e contendo como componentes	25 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Petermann)		Pentóxido de fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
		essenciais fosfato de cálcio alcalino, assim como silicato de cálcio	Granulometria: — passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm — passagem de, pelo menos, 96 % num peneiro com abertura de malha de 0,630 mm		
6	Fosfato aluminocálcico	Produto obtido sob a forma amorfa por tratamento térmico e moagem, contendo como componentes essenciais fosfatos de cálcio e de alumínio	30 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel nos ácidos minerais, do qual pelo menos 75 % do teor declarado é solúvel em citrato de amónio alcalino (Joulie) Granulometria: — passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm — passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,630 mm		Pentóxido de fósforo total (solúvel nos ácidos minerais) Pentóxido de fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino
7	Fosfato natural macio	Produto obtido por moagem de fosfatos minerais macios e contendo como componentes essenciais fosfato tricálcico e carbonato de cálcio	25 % P_2O_5 Fósforo expresso em P_2O_5 solúvel em ácidos minerais, do qual pelo menos 55 % do teor declarado é solúvel em ácido fórmico a 2 % Granulometria: — passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com		Pentóxido de fósforo total (solúvel em ácidos minerais) Pentóxido de fósforo solúvel em ácido fórmico a 2 % Percentagem em massa do produto que pode passar através de um peneiro com abertura de malha de 0,063 mm

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
			abertura de malha de 0,063 mm — passagem de, pelo menos, 99 % num peneiro com abertura de malha de 0,125 mm		

A.3. *Adubos potássicos*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
1	Sal bruto de potássio (cainite)	Produto obtido a partir dos sais brutos de potássio	10 % K_2O Potássio expresso em K_2O solúvel em água 5 % MgO Magnésio sob a forma de sais solúveis em água, expresso em óxido de magnésio	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Óxido de potássio solúvel em água Óxido de magnésio solúvel em água
2	Sal bruto de potássio enriquecido (cainite enriquecida)	Produto obtido a partir dos sais brutos de potássio enriquecidos por mistura com cloreto de potássio	18 % K_2O Potássio expresso em K_2O solúvel em água	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Óxido de potássio solúvel em água Indicação facultativa do teor de óxido de magnésio solúvel em água se for superior a 5 % MgO

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
3	Cloreto de potássio	Produto obtido a partir dos sais brutos de potássio e contendo como componente essencial o cloreto de potássio	37 % K_2O Potássio expresso em K_2O solúvel em água	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Óxido de potássio solúvel em água
4	Cloreto de potássio contendo sais de magnésio	Produto obtido a partir de sais brutos de potássio com adição de sais de magnésio e contendo como componentes essenciais cloreto de potássio e sais de magnésio	37 % K_2O Potássio expresso em K_2O solúvel em água 5 % MgO Magnésio sob a forma de sais solúveis em água, expresso em óxido de magnésio		Óxido de potássio solúvel em água Óxido de magnésio solúvel em água
5	Sulfato de potássio	Produto obtido por via química a partir dos sais de potássio e contendo como componente essencial sulfato de potássio	47 % K_2O Potássio expresso em K_2O solúvel em água Teor máximo de cloreto: 3 % Cl		Óxido de potássio solúvel em água Indicação facultativa do teor de cloreto
6	Sulfato de potássio contendo sais de magnésio	Produto obtido por via química, a partir de sais de potássio com adição eventual de sais de magnésio, e contendo como componentes essenciais sulfato de potássio e sulfato de magnésio	22 % K_2O Potássio expresso em K_2O solúvel em água 8 % MgO Magnésio sob a forma de sais solúveis em água, expresso em óxido de magnésio Teor máximo de cloreto: 3 % Cl	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Óxido de potássio solúvel em água Óxido de magnésio solúvel em água Indicação facultativa do teor de cloreto
7	Kieserite com sulfato de potássio	Produto obtido a partir de kieserite com adição de sulfato de potássio	8 % MgO Magnésio expresso em MgO solúvel em água 6 % K_2O	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Óxido de magnésio solúvel em água Óxido de potássio solúvel em água Indicação facultativa do teor de cloreto

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
			Potássio expresso em K_2O solúvel em água Total $MgO + K_2O$: 20 % Teor máximo de cloreto: 3 % Cl		

B. **Adubos inorgânicos compostos de nutrientes primários**

B.1. *Adubos NPK*

B.1.1.	Designação do tipo:	Adubos NPK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química ou por mistura, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 20 % ($N + P_2O_5 + K_2O$); — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % P_2O_5, 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico (5) Azoto cianamídico	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro (3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água (4) P_2O_5 solúvel apenas nos ácidos minerais (5) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Petermann)	K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (5) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada	1. Um adubo NPK isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato alumino-cálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2);	(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* diz respeito a um teor máximo de 2 % Cl (3) É permitido declarar o teor de cloreto

1	2	3	4	5	6
	(6a) P_2O_5 solúvel nos ácidos minerais, sendo pelo menos 75 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2 % (6b) P_2O_5 solúvel apenas em ácido cítrico a 2 % (7) P_2O_5 solúvel nos ácidos minerais sendo pelo menos 75 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Joulie) (8) P_2O_5 solúvel nos ácidos minerais, sendo pelo menos 55 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em ácido fórmico a 2 %		(3) Se for superior a 28 %, ver Anexo III.2	— no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. O teor de P_2O_5 solúvel nos ácidos minerais não deve ultrapassar 2 %. Para este tipo 1, a amostra de ensaio para a determinação das solubilidades (2) e (3) será de 1 g. 2 (a) Um adubo NPK contendo fosfato natural macio ou fosfato natural parcialmente solubilizado deve estar isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado e de fosfato aluminocálcico. Será declarado de acordo com as solubilidades (1), (3) e (4) Este tipo de adubo deve satisfazer as exigências seguintes: — conter pelo menos 2 % de P_2O_5 solúvel unicamente nos ácidos minerais [solubilidade (4)]; — conter pelo menos 5 % de P_2O_5 solúvel em água e em citrato de amónio neutro [solubilidade (3)]; — conter pelo menos 2,5 % de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. Este tipo de adubo deve ser comercializado com a designação *«adubo NPK contendo fosfato natural macio»* ou *«adubo NPK contendo fosfato natural parcialmente solubilizado»*. Para este tipo 2 (a), a amostra de ensaio para a determinação da solubilidade (3) será de 3 g. 2 (b) Um adubo NPK contendo fosfato aluminocálcico deve ser isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato natural macio e de fosfato natural parcialmente solubilizado.	
Granulometria dos componentes de base fosfatados: Escórias Thomas: passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm					

1	2	3	4	5	6
Fosfato aluminocálcico:	passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm			Será declarado de acordo com as solubilidades (1) e (7), aplicando-se esta última com dedução da solubilidade em água. Este tipo de adubo deve satisfazer as exigências seguintes: — conter pelo menos 2 % de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]; — conter pelo menos 5 % de P_2O_5 de acordo com a solubilidade (7). Este tipo de adubo deve ser comercializado sob a designação *«adubo NPK contendo fosfato aluminocálcico»*. 3. Para o tipo de adubo NPK contendo apenas um dos tipos de adubos fosfatados seguintes: escórias Thomas, fosfato desagregado, fosfato aluminocálcico, fosfato natural macio, a designação do tipo de adubo deve ser seguida da indicação da componente fosfatada. A declaração da solubilidade do P_2O_5 deve ser dada de acordo com as solubilidades seguintes: — para os adubos à base de escórias Thomas: a solubilidade (6 a) (França, Itália, Espanha, Portugal, Grécia ►**M1** , República Checa, Estónia, Chipre, Letónia, Lituânia, Hungria, Malta, Polónia, Eslovénia, Eslováquia ◄), (6 b) (Alemanha, Bélgica, Dinamarca, Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos, Reino Unido e Áustria); — para os adubos à base de fosfato desagregado: solubilidade (5); — para os adubos à base de fosfato alumino-cálcico: solubilidade (7); — para os adubos à base de fosfato natural macio: solubilidade (8).	
Fosfato desagregado:	passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm				
Fosfato natural macio:	passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm				
Fosfato natural parcialmente solubilizado:	passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm				

B.1.2.	Designação do tipo:	Adubo NPK com crotonilideno-diureia, isobutilideno-diureia ou ureia-formaldeído (consoante o caso).
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto com crotonilideno-diureia, isbutilideno-diureia ou ureia-formaldeído, obtido por via química, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 20 % ($N + P_2O_5 + K_2O$); — Para cada nutriente: — 5 % N. No mínimo $^1/_4$ do teor declarado de azoto total deve ser proveniente das formas (5), (6) ou (7) do azoto. No mínimo 3/5 do teor declarado de azoto (7) devem ser solúveis em água quente, — 5 % P_2O_5, — 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico (5) Azoto de crotonilideno-diureia (6) Azoto de isobutilideno-diureia (7) Azoto de ureia-formaldeído (8) Azoto de ureia-formaldeído solúvel unicamente em água quente (9) Azoto de ureia-formaldeído solúvel em água fria	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro (3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água	K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Uma das formas (5) a (7) do azoto (consoante o caso). A forma (7) do azoto deve ser declarada nas formas de azoto (8) e (9)	Um adubo NPK isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato aluminocálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2); — no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. O teor de P_2O_5 solúvel em ácidos minerais não deve ultrapassar 2 %. A amostra de ensaio para a determinação das solubilidades (2) e (3) será de 1 g.	(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* diz respeito a um teor máximo de 2 % Cl (3) É permitido declarar o teor de cloreto

B.2. *Adubos NP*

B.2.1.	Designação do tipo:	Adubos NP
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química ou por mistura, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % ($N + P_2O_5$); — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % P_2O_5.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico (5) Azoto cianamídico	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro (3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água (4) P_2O_5 solúvel apenas em ácidos minerais (5) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Petermann) (6 a) P_2O_5 solúvel em ácidos minerais, sendo pelo menos 75 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2 % (6 b) P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2 % (7) P_2O_5 solúvel em ácidos minerais sendo pelo menos 75 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Joulie) (8) P_2O_5 solúvel em ácidos minerais, sendo pelo menos 55 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em ácido fórmico a 2 %		(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (5) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada	1. Um adubo NP isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato alumino-cálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2); — no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. O teor de P_2O_5 solúvel em ácidos minerais não deve ultrapassar 2 %. Para este tipo 1, a amostra de ensaio para a determinação das solubilidades (2) e (3) será de 1 g. 2 (a) Um adubo NP contendo fosfato natural macio ou fosfato natural parcialmente solubilizado deve estar isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado e de fosfato aluminocálcico.	

1	2	3	4	5	6
				Será declarado de acordo com as solubilidades (1), (3) e (4) Este tipo de adubo deve satisfazer as exigências seguintes: — conter pelo menos 2 % de P_2O_5 solúvel unicamente em ácidos minerais [solubilidade (4)]; — conter pelo menos 5 % de P_2O_5 solúvel em água e em citrato de amónio neutro [solubilidade (3)]; — conter pelo menos 2,5 % de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. Este tipo de adubo deve ser comercializado com a designação *«adubo NP contendo fosfato natural macio»* ou *«adubo NP contendo fosfato natural parcialmente solubilizado»*. Para este tipo 2 (a), a amostra de ensaio para a determinação da solubilidade (3) será de 3 g.	
Granulometria dos componentes de base fosfatados: Escórias Thomas: passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm Fosfato aluminocálcico: passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm Fosfato desagregado: passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm Fosfato natural macio: passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm Fosfato natural parcialmente solubilizado: passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm				2 (b) Um adubo NP contendo fosfato aluminocálcico deve ser isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato natural macio e de fosfato natural parcialmente solubilizado. Será declarado de acordo com as solubilidades (1) e (7), aplicando-se esta última com dedução da solubilidade em água. Este tipo de adubo deve satisfazer as exigências seguintes: — conter pelo menos 2 % de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)], — conter pelo menos 5 % de P_2O_5 de acordo com a solubilidade (7). Este tipo de adubo deve ser comercializado sob a designação «*adubo NP contendo fosfato aluminocálcico*». 3. Para o tipo de adubo NP contendo apenas um dos tipos de adubos fosfatados	

1	2	3	4	5	6
				seguintes: escórias Thomas, fosfato desagregado, fosfato aluminocálcico, fosfato natural macio, a designação do tipo de adubo deve ser seguida da indicação da componente fosfatada. A declaração da solubilidade do P_2O_5 deve ser dada de acordo com as solubilidades seguintes: — para os adubos à base de escórias Thomas: a solubilidade (6 a) (França, Itália, Espanha, Portugal, Grécia ►**M1** , República Checa, Estónia, Chipre, Letónia, Lituânia, Hungria, Malta, Polónia, Eslovénia, Eslováquia ◄), (6 b) (Alemanha, Bélgica, Dinamarca, Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos, Reino Unido e Áustria); — para os adubos à base de fosfato desagregado: solubilidade (5); — para os adubos à base de fosfato alumino-cálcico: solubilidade (7); — para os adubos à base de fosfato natural macio: solubilidade (8).	

B.2.2.	Designação do tipo:	Adubo NP com crotonilideno-diureia, isobutilideno-diureia ou ureia-formaldeído (consoante o caso)
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto com crotonilideno-diureia, isbutilideno-diureia ou ureia-formaldeído, obtido por via química, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % ($N + P_2O_5$); — Para cada nutriente: — 5 % N. No mínimo, $^1/_4$ do teor declarado de azoto total deve ser proveniente das formas (5), (6) ou (7) do azoto. No mínimo 3/5 do teor declarado de azoto (7) devem ser solúveis em água quente, — 5 % P_2O_5,

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico (5) Azoto de crotonilidendo-diureia (6) Azoto de isobutilidendo-diureia (7) Azoto de ureia-formaldeído (8) Azoto de ureia-formaldeído solúvel unicamente em água quente (9) Azoto de ureia-formaldeído solúvel em água fria	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro (3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água		(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Uma das formas (5) a (7) do azoto (consoante o caso). A forma (7) do azoto deve ser declarada nas formas de azoto (8) e (9)	Um adubo NP isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato aluminocálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2); — no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. O teor de P_2O_5 solúvel em ácidos minerais não deve ultrapassar 2 %. A amostra de ensaio para a determinação das solubilidades (2) e (3) será de 1 g.	

B.3. *Adubos NK*

B.3.1.	Designação do tipo:	Adubos NK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química ou por mistura, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 8 % ($N + K_2O$); — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico (5) Azoto cianamídico		K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (5) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada		(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* diz respeito a um teor máximo de 2 % Cl (3) É permitido declarar o teor de cloreto

B.3.2.	Designação do tipo:	Adubo NK com crotonilideno-diureia, isobutilideno-diureia ou ureia-formaldeído (consoante o caso)
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto com crotonilideno-diureia, isbutilideno-diureia ou ureia-formaldeído, obtido por via química, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % (N + K_2O) — Para cada nutriente: — 5 % N. No mínimo ¼ do teor declarado de azoto total deve ser proveniente das formas (5), (6) ou (7) do azoto. No mínimo 3/5 do teor declarado de azoto (7) devem ser solúveis em água quente, — 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal		K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4)		(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* diz

1	2	3	4	5	6
(4) Azoto ureico (5) Azoto de crotonilidendo-diureia (6) Azoto de isobutilidendo-diureia (7) Azoto de ureia-formaldeído (8) Azoto de ureia-formaldeído solúvel unicamente em água quente (9) Azoto de ureia-formaldeído solúvel em água fria			atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Uma das formas (5) a (7) do azoto (consoante o caso). A forma (7) do azoto deve ser declarada nas formas de azoto (8) e (9)		respeito a um teor máximo de 2 % Cl (3) É permitido declarar o teor de cloreto

B.4. *Adubos PK*

Designação do tipo:	Adubos PK
Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química ou por mistura, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % (P_2O_5 + K_2O); — Para cada nutriente: 5 % P_2O_5, 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro	K_2O solúvel em água		1. Um adubo PK isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato alumino-cálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural macio	(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* diz

1	2	3	4	5	6
	(3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água (4) P_2O_5 solúvel apenas em ácidos minerais (5) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Petermann) (6 a) P_2O_5 solúvel em ácidos númerais, sendo pelo menos 75 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2 % (6 b) P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2 % (7) P_2O_5 solúvel em ácidos minerais sendo pelo menos 75 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em citrato de amónio alcalino (Joulie) (8) P_2O_5 solúvel em ácidos minerais, sendo pelo menos 55 % do teor declarado de P_2O_5 solúvel em ácido fórmico a 2 %			deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2); — no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. O teor de P_2O_5 solúvel em ácidos minerais não deve ultrapassar 2 %. Para este tipo 1, a amostra de ensaio para a determinação das solubilidades (2) e (3) será de 1 g. 2. (a) Um adubo PK contendo fosfato natural macio ou fosfato natural parcialmente solubilizado deve estar isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado e de fosfato aluminocálcico. Será declarado de acordo com as solubilidades (1), (3) e (4). Este tipo de adubo deve satisfazer as exigências seguintes: — conter pelo menos 2 % de P_2O_5 solúvel unicamente em ácidos minerais [solubilidade (4)]; — conter pelo menos 5 % de P_2O_5 solúvel em água e em citrato de amónio neutro [solubilidade (3)]; — conter pelo menos 2,5 % de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)]. Este tipo de adubo deve ser comercializado com a designação *«adubo PK contendo fosfato natural macio»* ou *«adubo PK contendo fosfato natural parcialmente solubilizado»*.	respeito a um teor máximo de 2 % Cl (3) É permitido declarar o teor de cloreto

1	2	3	4	5	6
				Para este tipo 2 (a), a amostra de ensaio para a determinação da solubilidade (3) será de 3 g.	
Granulometria dos componentes de base fosfatados:				2. (b) Um adubo PK contendo fosfato aluminocálcico deve ser isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado e de fosfato natural parcialmente solubilizado.	
Escórias Thomas:	passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm			Será declarado de acordo com as solubilidades (1) e (7), aplicando-se esta última com dedução da solubilidade em água.	
Fosfato aluminocálcico:	passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm			Este tipo de adubo deve satisfazer as exigências seguintes:	
Fosfato desagregado:	passagem de, pelo menos, 75 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm			— conter pelo menos 2 % de P_2O_5 solúvel em água [solubilidade (1)];	
Fosfato natural macio:	passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm			— conter pelo menos 5 % de P_2O_5 de acordo com a solubilidade (7).	
Fosfato natural parcialmente solubilizado:	passagem de, pelo menos, 90 % num peneiro com abertura de malha de 0,160 mm			Este tipo de adubo deve ser comercializado sob a designação *«adubo PK contendo fosfato aluminocálcico»*.	
				3. Para o tipo de adubo PK contendo apenas um dos tipos de adubos fosfatados seguintes: escórias Thomas, fosfato desagregado, fosfato aluminocálcico, fosfato natural macio, a designação do tipo de adubo deve ser seguida da indicação da componente fosfatada.	
				A declaração da solubilidade do P_2O_5 deve ser dada de acordo com as solubilidades seguintes:	
				— para os adubos à base de escórias Thomas: a solubilidade (6a) (França, Itália, Espanha, Portugal, Grécia ►**M1** , República Checa, Estónia, Chipre, Letónia, Lituânia, Hungria, Malta, Polónia, Eslovénia, Eslováquia ◄), (6b) (Alemanha, Bélgica, Dinamarca, Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos, Reino Unido e Áustria);	
				— para os adubos à base de fosfato desagregado: solubilidade (5);	

1	2	3	4	5	6
				— para os adubos à base de fosfato alumino-cálcico: solubilidade (7); — para os adubos à base de fosfato natural macio: solubilidade (8).	

C. **Adubos inorgânicos fluidos**

C.1. *Adubos fluidos elementares*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações ou designação de tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
1	Solução azotada de adubos	Produto obtido por via química e por dissolução em água, estável à pressão atmosférica, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal	15 % N Azoto expresso em azoto total ou, havendo apenas uma forma, azoto nítrico, azoto amoniacal ou azoto ureico Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026		Azoto total Cada uma das formas que represente, no mínimo, 1 %: — azoto nítrico — azoto amoniacal — azoto ureico Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*
2	Solução de adubo de nitrato de amónio-ureia	Produto obtido por via química e por dissolução em água, contendo nitrato de amónio e ureia	26 % N Azoto expresso em azoto total, em que o azoto ureico constitui cerca de metade do azoto presente Teor máximo de biureto: 0,5 %		Azoto total Azoto nítrico, azoto amoniacal e azoto ureico Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*
3	Solução de nitrato de cálcio	Produto obtido por dissolução de nitrato de cálcio em água	8 % N Azoto expresso em azoto nítrico com um máximo de 1 % de azoto sob a forma amoniacal	À designação do tipo pode seguir-se, consoante os casos, uma das seguintes menções: — para aplicação nas folhas;	Azoto total Óxido de cálcio solúvel em água para as utilizações especificadas na coluna 5

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações ou designação de tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
			Cálcio expresso em CaO solúvel em água	— para fabrico de soluções fertilizantes; — para irrigação fertilizante	Facultativamente: — azoto nítrico; — azoto amoniacal
4	Solução de nitrato de magnésio	Produto obtido por via química e por dissolução de nitrato de magnésio em água	6 % N Azoto expresso em azoto nítrico 9 % MgO Magnésio expresso em óxido de magnésio solúvel em água pH mínimo: 4		Azoto nítrico Óxido de magnésio solúvel em água
5	Suspensão de nitrato de cálcio	Produto obtido por suspensão do nitrato de cálcio em água	8 % N Azoto expresso em azoto total ou azoto nítrico e amoniacal. Teor máximo de azoto amoniacal: 1,0 % 14 % CaO Cálcio expresso em CaO solúvel em água	À designação do tipo pode seguir-se uma das seguintes menções: — para aplicação nas folhas; — para fabrico de soluções e suspensões fertilizantes — para irrigação fertilizante	Azoto total Azoto nítrico Óxido de cálcio solúvel em água para as utilizações especificadas na coluna 5
6	Solução de adubo azotado com ureia-formaldeído	Produto obtido por via química ou por dissolução em água de ureia-formaldeído e um adubo azotado da lista A-1 do presente regulamento, com excepção dos produtos 3 (a), 3 (b) e 5	18 % N expresso em azoto total No mínimo, um terço do teor declarado de azoto total deve ser proveniente da ureia-formaldeído. Teor máximo de biureto: (N ureico + N de ureia-formaldeído) × 0,026		Azoto total Cada uma das formas que represente, no mínimo, 1 %: — azoto nítrico — azoto amoniacal — azoto ureico Azoto de ureia-formaldeído

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações ou designação de tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
7	Suspensão de adubo azotado com ureia-formaldeído	Produto obtido por via química ou por suspensão em água de ureia-formaldeído e um adubo azotado da lista A-1 do presente regulamento, com excepção dos produtos 3 (a), 3 (b) e 5	18 % N expresso em azoto total No mínimo, 1/3 do teor declarado de azoto total deve ser proveniente da ureia-formaldeído, dos quais no mínimo 3/5 devem ser solúveis em água quente Teor máximo de biureto: (N ureico + N de ureia-formaldeído) × 0,026		Azoto total Cada uma das formas que represente, no mínimo, 1 %: — azoto nítrico; — azoto amoniacal; — azoto ureico Azoto de ureia-formaldeído Azoto de ureia-formaldeído solúvel em água fria Azoto de ureia-formaldeído solúvel unicamente em água quente

C.2. *Adubos fluidos compostos*

C.2.1.	Designação do tipo:	Solução de adubos NPK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química e por dissolução em água, estável à pressão atmosférica, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa) Outros requisitos:	— Total: 15 % (N + P_2O_5 + K_2O); — Para cada nutriente: 2 % N, 3 % P_2O_5, 3 % K_2O; — Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico	P_2O_5 solúvel em água	K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*	P_2O_5 solúvel em água	(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação «pobre em cloro» só deve ser utilizada quando o teor de Cl não exceder 2 % (3) É permitido declarar o teor de cloreto

C.2.2.	Designação do tipo:	Suspensão de adubos NPK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto que se apresenta sob forma fluida, em que os nutrientes provêm simultaneamente de substâncias em suspensão em água e em solução, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa) Outros requisitos:	— Total: 20 % ($N + P_2O_5 + K_2O$); — Para cada nutriente: 3 % N, 4 % P_2O_5, 4 % K_2O; — Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro	K_2O solúvel em água	(1) Azoto total	Um adubo NPK isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato aluminocálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e	(1) Óxido de potássio solúvel em água

1	2	3	4	5	6
(3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico	(3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água		(2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*	de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2); — no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água.	(2) A indicação *«pobre em cloro»* só deve ser utilizada quando o teor de Cl não exceder 2 % (3) É permitido declarar o teor de cloreto

C.2.3.	Designação do tipo:	Solução de adubos NP
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química e por dissolução em água, estável à pressão atmosférica, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % (N + P_2O_5); — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % P_2O_5. — Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico	P_2O_5 solúvel em água		(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em peso, deve ser declarada.	P_2O_5 solúvel em água	

1	2	3	4	5	6
			(3) Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*		

C.2.4.	Designação do tipo:	Suspensão de adubos NP
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto que se apresenta sob forma fluida, em que os nutrientes provêm simultaneamente de substâncias em solução e em suspensão em água, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % (N + P_2O_5); — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % P_2O_5. — Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro (3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água		(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada. (3) Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*	Um adubo NP isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato aluminocálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2); — no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água.	

C.2.5.	Designação do tipo:	Solução de adubos NK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química e por dissolução em água, estável à pressão atmosférica, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 15 % ($N + K_2O$) — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % K_2O. — Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico		K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*		(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* só deve ser utilizada quando o teor de Cl não exceder 2 % (3) É permitido declarar o teor de cloreto

C.2.6.	Designação do tipo:	Suspensão de adubos NK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto que se apresenta sob forma fluida, em que os nutrientes provêm simultaneamente de substâncias em solução e em suspensão em água, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % ($N + K_2O$) — Para cada nutriente: 3 % N, 5 % K_2O.

		— Teor máximo de biureto: N ureico × 0,026.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azoto total (2) Azoto nítrico (3) Azoto amoniacal (4) Azoto ureico		K_2O solúvel em água	(1) Azoto total (2) Se uma das formas de azoto de (2) a (4) atingir pelo menos 1 %, em massa, deve ser declarada (3) Se o teor de biureto for inferior a 0,2 %, pode conter a indicação *«pobre em biureto»*		(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação *«pobre em cloro»* só deve ser utilizada quando o teor de Cl não exceder 2 % (3) É permitido declarar o teor de cloreto

C.2.7.	Designação do tipo:	Solução de adubos PK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto obtido por via química ou por dissolução em água, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % (P_2O_5 + K_2O); — Para cada nutriente: 5 % P_2O_5, 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	P_2O_5 solúvel em água	K_2O solúvel em água		P_2O_5 solúvel em água	(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação «pobre em cloro» só deve ser utilizada quando o teor de Cl não exceder 2 % (3) É permitido declarar o teor de cloreto

C.2.8.	Designação do tipo:	Suspensão de adubos PK
	Indicações relativas ao método de produção:	Produto que se apresenta sob forma fluida, em que os nutrientes provêm simultaneamente de substâncias em solução e em suspensão em água, sem adição de nutrientes orgânicos de origem animal ou vegetal.
	Teores mínimos em nutrientes (percentagem em massa):	— Total: 18 % (P_2O_5 + K_2O); — Para cada nutriente: 5 % P_2O_5, 5 % K_2O.

Formas, solubilidades e teores de nutrientes a declarar como especificado nas colunas 4, 5 e 6 Granulometria			Indicações para a identificação dos adubos Outros requisitos		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	(1) P_2O_5 solúvel em água (2) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro (3) P_2O_5 solúvel em citrato de amónio neutro e em água	K_2O solúvel em água		Um adubo PK isento de escórias Thomas, de fosfato desagregado, de fosfato aluminocálcico, de fosfato natural parcialmente solubilizado e de fosfato natural deve ser declarado de acordo com as solubilidades (1), (2) ou (3): — nos casos em que o P_2O_5 solúvel em água não atinge 2 %, declarar-se-á apenas a solubilidade (2);	(1) Óxido de potássio solúvel em água (2) A indicação «*pobre em cloro*» só deve ser utilizada quando o teor de Cl não exceder 2 %

1	2	3	4	5	6
				— no caso em que o P_2O_5 solúvel em água atinge 2 %, declarar-se-á a solubilidade (3) com indicação obrigatória do teor de P_2O_5 solúvel em água.	(3) É permitido declarar o teor de cloreto

D. **Adubos inorgânicos de nutrientes secundários**

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações ou designação de tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
1	Sulfato de cálcio	Produto de origem natural ou industrial, contendo sulfato de cálcio com diferentes graus de hidratação	25 % CaO 35 % SO_3 Cálcio e enxofre expresso em CaO + SO_3 Granulometria: — Passagem de, pelo menos, 80 % num peneiro com abertura de malha de 2 mm — Passagem de, pelo menos, 99 % num peneiro com abertura de malha de 10 mm	Podem ser acrescentados as denominações comerciais habituais	Trióxido de enxofre total Facultativamente: CaO total
2	Solução de cloreto de cálcio	Produto obtido por dissolução de cloreto de cálcio industrial	12 % CaO Cálcio expresso em CaO solúvel em água		Óxido de cálcio Facultativamente: para pulverização de plantas
3	Enxofre elementar	Produto de origem industrial mais ou menos refinado	98 % S (245 %: SO_3) Enxofre expresso em SO_3 total		Trióxido de enxofre total
4	Kieserite	Produto de origem mineral contendo sulfato de magnésio mono-hidratado como componente essencial	24 % MgO 45 % SO_3	Podem ser acrescentados as denominações comerciais habituais	Óxido de magnésio solúvel em água Facultativo: trióxido de enxofre solúvel em água

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações ou designação de tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
			Magnésio e enxofre expressos em óxido de magnésio e em trióxido de enxofre solúveis em água		
5	Sulfato de magnésio	Produto contendo sulfato de magnésio hepta-hidratado como componente essencial	15 % MgO 28 % SO_3 Magnésio e enxofre expressos em óxido de magnésio e em trióxido de enxofre solúveis em água	Podem ser acrescentados as denominações comerciais habituais	Óxido de magnésio solúvel em água Facultativo: trióxido de enxofre solúvel em água
5.1.	Solução de sulfato de magnésio	Produto obtido por dissolução em água do sulfato de magnésio de origem industrial	5 % MgO 10 % SO_3 Magnésio e enxofre expressos em óxido de magnésio e em trióxido de enxofre solúveis em água	Podem ser acrescentados as denominações comerciais habituais	Óxido de magnésio solúvel em água Facultativamente: trióxido de enxofre solúvel em água
5.2.	Hidróxido de magnésio	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial o hidróxido de magnésio	60 % MgO Granulometria: passagem de, pelo menos, 99 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm		Óxido de magnésio total
5.3.	Suspensão de hidróxido de magnésio	Produto obtido por suspensão do adubo do tipo 5.2	24 % MgO		Óxido de magnésio total
6	Solução de cloreto de magnésio	Produto obtido por dissolução de cloreto de magnésio de origem industrial	13 % MgO Magnésio expresso em óxido de magnésio Teor máximo de cálcio: 3 % CaO		Óxido de magnésio

▼B

E. **Adubos inorgânicos de micronutrientes**

Nota explicativa: As notas que se seguem aplicam-se a toda a parte E.

Nota 1: A denominação de um agente quelatante pode ser feita pelas suas iniciais tal como constam do capítulo E.3.

Nota 2: Os produtos que não deixam qualquer resíduo sólido após dissolução na água podem ser qualificados «para dissolução».

Nota 3: Quando estiver presente um micronutriente sob forma quelatada, deve ser indicado o intervalo de pH que garanta uma boa estabilidade da fracção quelatada.

E.1. *Adubos que contêm apenas um micronutriente*

E.1.1. *Boro*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
1 (a)	Ácido bórico	Produto obtido pela acção de um ácido sobre um borato	14 % B solúvel em água	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Boro (B) solúvel em água
1 (b)	Borato de sódio	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial um borato de sódio	10 % B solúvel em água	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Boro (B) solúvel em água
1 (c)	Borato de cálcio	Produto obtido a partir de colemanite ou de pandermite, contendo como componente essencial boratos de cálcio	7 % B total Granulometria: passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm	Podem ser acrescentadas as denominações comerciais habituais	Boro (B) total
1 (d)	Boro-etanolamina	Produto obtido pela reacção do ácido bórico com uma etanolamina	8 % B solúvel em água		Boro (B) solúvel em água
1 (e)	Solução de adubo à base de boro	Produto obtido pela dissolução dos adubos dos tipos 1 (a) e/ou 1 (b) e/ /ou 1 (d)	2 % B solúvel em água	A designação deve incluir os nomes dos componentes presentes	Boro (B) solúvel em água
1 (f)	Suspensão de adubo à base de boro	Produto obtido pela suspensão dos adubos dos tipos 1 (a) e/ou 1 (b) e/ /ou 1 (d) em água	2 % B solúvel em água	A designação deve incluir os nomes dos componentes presentes	Boro (B) solúvel em água

▼B

E.1.2. *Cobalto*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
2 (a)	Sal de cobalto	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial um sal mineral de cobalto	19 % Co solúvel em água	A designação deve incluir o nome do anião mineral	Cobalto (Co) solúvel em água
2 (b)	Quelato de cobalto	Produto solúvel em água, obtido por combinação química do cobalto com um agente quelatante	2 % Co solúvel em água. No mínimo 8/10 do teor declarado devem estar quelatados	Nome do agente quelatante	Cobalto (Co) solúvel em água Cobalto (Co) quelatado
2 (c)	Solução de adubo à base de cobalto	Produto obtido pela dissolução em água dos adubos dos tipos 2 (a) e/ /ou de um único adubo do tipo 2 (b)	2 % Co solúvel em água	A designação deve incluir: (1) o(s) nome(s) do(s) anião(ões) minerais (2) o nome do agente quelatante eventualmente presente	Cobalto (Co) solúvel em água Cobalto (Co) quelatado, se presente

E.1.3. *Cobre*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
3 (a)	Sal de cobre	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial um sal mineral de cobre	20 % Cu solúvel em água	A designação deve incluir o nome do anião mineral	Cobre (Cu) solúvel em água
3 (b)	Óxido de cobre	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial óxido de cobre	70 % Cu total Granulometria: passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm		Cobre (Cu) total

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
3 (c)	Hidróxido de cobre	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial hidróxido de cobre	45 % Cu total Granulometria: passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm		Cobre (Cu) total
3 (d)	Quelato de cobre	Produto solúvel em água, obtido por combinação química do cobre com um agente quelatante	9 % Cu solúvel em água. No mínimo 8/10 do teor declarado devem estar quelatados	Nome do agente quelatante	Cobre (Cu) solúvel em água Cobre (Cu) quelatado
3 (e)	Adubo à base de cobre	Produto obtido por mistura dos adubos dos tipos 3 (a) e/ou 3 (b) e/ou 3 (c) e/ou um único adubo do tipo 3 (d) e, se necessário, de uma carga não nutriente nem tóxica	5 % Cu total	A designação deve incluir: (1) o(s) nome(s) do(s) componente(s) de cobre (2) o nome do agente quelatante eventualmente presente	Cobre (Cu) total Cobre (Cu) solúvel em água, se atingir, pelo menos, $^1/_4$ do cobre total Cobre (Cu) quelatado, se presente
3 (f)	Solução de adubo à base de cobre	Produto obtido pela dissolução em água dos adubos dos tipos 3 (a) e/ /ou de um único adubo do tipo 3 (d)	3 % Cu solúvel em água	A designação deve incluir: (1) o(s) nome(s) do(s) anião(ões) minerais (2) o nome do agente quelatante eventualmente presente	Cobre (Cu) solúvel em água Cobre (Cu) quelatado, se presente
3 (g)	Oxicloreto de cobre	Produto obtido por via química, contendo oxicloreto de cobre [$Cu_2Cl(OH)_3$] como componente essencial	50 % Cu total Granulometria: passagem de, pelo menos, 98 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm		Cobre (Cu) total
3 (h)	Suspensão de oxicloreto de cobre	Produto obtido por suspensão do adubo do tipo 3 g	17 % Cu total		Cobre (Cu) total

E.1.4. *Ferro*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
4 (a)	Sal de ferro	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial um sal mineral de ferro	12 % Fe solúvel em água	A designação deve incluir o nome do anião mineral	Ferro (Fe) solúvel em água
4 (b)	Quelato de ferro	Produto solúvel em água, obtido por combinação química do ferro com um agente quelatante	5 % Fe solúvel em água. No mínimo 8/10 do teor declarado devem estar quelatados	Nome do agente quelatante	Ferro (Fe) solúvel em água Ferro (Fe) quelatado
4 (c)	Solução de adubo à base de ferro	Produto obtido pela dissolução em água dos adubos dos tipos 4(a) e/ /ou de um único adubo do tipo 4(d)	2 % Fe solúvel em água	A designação deve incluir: (1) o(s) nome(s) do(s) anião(ões) minerais (2) o nome do agente quelatante eventualmente presente	Ferro (Fe) solúvel em água Ferro (Fe) quelatado, se presente

E.1.5. *Manganês*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
5 (a)	Sal de manganês	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial um sal mineral de manganês (Mn II)	17 % Mn solúvel em água	A designação deve incluir o nome do anião combinado	Manganês (Mn) solúvel em água
5 (b)	Quelato de manganês	Produto solúvel em água, obtido por combinação química do manganês com um agente quelatante	5 % Mn solúvel em água. No mínimo 8/10 do teor declarado devem estar quelatados	Nome do agente quelatante	Manganês (Mn) solúvel em água Manganês (Mn) quelatado

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
5 (c)	Óxido de manganês	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial óxidos de manganês	40 % Mn total Granulometria: passagem de, pelo menos, 80 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm		Manganês (Mn) total
5 (d)	Adubo à base de manganês	Produto obtido por mistura dos adubos dos tipos 5(a) e 5(c)	17 % Mn total	A designação deve incluir os nomes dos componentes de manganês	Manganês (Mn) total Manganês (Mn) solúvel em água se atingir, pelo menos, 1/4 do manganês total
5 (e)	Solução de adubo à base de manganês	Produto obtido pela dissolução em água dos adubos dos tipos 5 (a) e/ /ou de um único adubo do tipo 5 (b)	3 % Mn solúvel em água	A designação deve incluir: (1) o(s) nome(s) do(s) anião(ões) minerais (2) o nome do agente quelatante eventualmente presente	Manganês (Mn) solúvel em água Manganês (Mn) quelatado, se presente

E.1.6. *Molibdénio*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
6 (a)	Molibdato de sódio	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial molibdato de sódio	35 % Mo solúvel em água		Molibdénio (Mo) solúvel em água
6 (b)	Molibdato de amónio	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial molibdato de amónio	50 % Mo solúvel em água		Molibdénio (Mo) solúvel em água

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
6 (c)	Adubo à base de molibdénio	Produto obtido por mistura dos adubos dos tipos 6 (a) e 6 (b)	35 % Mo solúvel em água	A designação deve incluir os nomes dos componentes de molibdénio	Molibdénio (Mo) solúvel em água
6 (d)	Solução de adubo à base de molibdénio	Produto obtido pela dissolução em água dos adubos dos tipos 6 (a) e/ /ou de um único adubo do tipo 6 (b)	3 % Mo solúvel em água	A designação deve incluir o(s) nome(s) do(s) componente(s) de molibdénio	Molibdénio (Mo) solúvel em água

E.1.7. *Zinco*

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
7 (a)	Sal de zinco	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial um sal mineral de zinco	15 % Zn solúvel em água	A designação deve incluir o nome do anião mineral	Zinco (Zn) solúvel em água
7 (b)	Quelato de zinco	Produto solúvel em água, obtido por combinação química do zinco com um agente quelatante	5 % Zn solúvel em água. No mínimo, 8/10 do teor declarado devem estar quelatados	Nome do agente quelatante	Zinco (Zn) solúvel em água Zinco (Zn) quelatado
7 (c)	Óxido de zinco	Produto obtido por via química, contendo como componente essencial óxido de zinco	70 % Zn total Granulometria: passagem de, pelo menos, 80 % num peneiro com abertura de malha de 0,063 mm		Zinco (Zn) total
7 (d)	Adubo à base de zinco	Produto obtido por mistura dos adubos dos tipos 7 (a) e 7 (c)	30 % Zn total	A designação deve incluir os nomes dos componentes de zinco presentes	Zinco (Zn) total Zinco (Zn) solúvel em água se atingir, pelo menos, 1/4 do zinco (Zn) total

▼B

N.º	Designação do tipo	Indicações relativas ao método de produção e aos ingredientes essenciais	Teor mínimo de nutrientes (percentagem em massa) Indicações relativas ao modo de expressão dos nutrientes Outros requisitos	Outras indicações relativas à designação do tipo	Nutrientes cujo teor deve ser declarado Formas e solubilidade dos nutrientes Outros critérios
1	2	3	4	5	6
7 (e)	Solução de adubo à base de zinco	Produto obtido pela dissolução em água dos adubos dos tipos 7 (a) e/ /ou de um único adubo do tipo 7 (b)	3 % Zn solúvel em água	A designação deve incluir: (1) o(s) nome(s) do(s) anião(ões) minerais (2) o nome do agente quelatante eventualmente presente	Zinco (Zn) solúvel em água Zinco (Zn) quelatado, se presente

▼B

E.2. *Teor mínimo de micronutrientes em percentagem em massa dos adubos*

E.2.1. *Misturas sólidas ou fluidas de adubos de micronutrientes*

	Forma em que se apresente o micronutriente:	
	exclusivamente mineral	quelatada ou complexada
Por micronutriente:		
Boro (B)	0,2	0,2
Cobalto (Co)	0,02	0,02
Cobre (Cu)	0,5	0,1
Ferro (Fe)	2,0	0,3
Manganês (Mn)	0,5	0,1
Molibdénio (Mo)	0,02	—
Zinco (Zn)	0,5	0,1

Percentagem total mínima de micronutriente numa mistura sólida: 5 % em massa do adubo.

Percentagem total mínima de micronutriente numa mistura fluída: 2 % em massa do adubo.

E.2.2. *Adubos CE de nutrientes primários e/ou secundários com micronutrientes para aplicação no solo*

	Culturas arvenses, arbóreas e arbustivas	Culturas hortícolas
Boro (B)	0,01	0,01
Cobalto (Co)	0,002	—
Cobre (Cu)	0,01	0,002
Ferro (Fe)	0,5	0,02
Manganês (Mn)	0,1	0,01
Molibdénio (Mo)	0,001	0,001
Zinco (Zn)	0,01	0,002

E.2.3. *Adubos CE de nutrientes primários e/ou secundários com micronutrientes para pulverização foliar*

Boro (B)	0,010
Cobalto (Co)	0,002
Cobre (Cu)	0,002
Ferro (Fe)	0,020
Manganês (Mn)	0,010
Molibdénio (Mo)	0,001
Zinco (Zn)	0,002

E.3. *Lista de agentes orgânicos quelatantes e complexantes autorizados para micronutrientes*

Os seguintes produtos são autorizados desde que cumpram os requisitos da Directiva 67/548/CEE ([1]), com as alterações que lhe foram introduzidas.

E.3.1. *Agentes quelatantes* ([2])

Ácidos ou sais de sódio, potássio ou amónio de:

ácido etileno-diaminotetracético	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$

([1]) JO 196 de 16.8.1967, p. 1.

([2]) Os agentes quelatantes deverão ser identificados e quantificados com base na Norma Europeia EN 13368, parte 1 e parte 2, na medida em que forem abrangidos por esta norma.

▼B

ácido dietileno-triaminopentacético	DTPA	$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$
[o,o]: ácido etileno-diamino-di (o-hidroxi-fenil)-acético	EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
[o,p]: ácido etileno-diamino-N-(o-hidroxi-fenil)acético -N'-ácido (p-hidroxifenil)--acético	EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
ácido hidroxi-2-etil-etileno-diamino-triacético	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
[o,o]: ácido etileno-diamino-di (o-hidroxi o--metil-fenil)-acético	EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
[o,p]: ácido etileno-diamino-di (o-hidroxi-p--metil-fenil)-acético	EDDHMA	$C_{20}H_2O_6N_2$
[p,o]: ácido etileno-diamino-di (p-hidroxi-o--metil-fenil)-acético	EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
[2,4]: ácido etileno-diamino-di (2-hidroxi-4--carboxifenil)-acético	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
[2,5]: ácido etileno-diamino-di (2-carboxi-5--hidroxifenil)-acético	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
[5,2]: ácido etileno-diamino-di (5-carboxi-2--hidroxifenil)-acético	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$

▼M2

Sal de sódio de:

ácido etileno-diamino-di (2-hidroxi-5--sulfofenil)-acético	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2$ +
e seus produtos de condensação		$n*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$

▼B

E.3.2. *Agentes complexantes:* Lista a elaborar.

▼B

ANEXO II

TOLERÂNCIAS

As tolerâncias indicadas no presente anexo são valores negativos em percentagem em massa.

Relativamente aos teores declarados de nutrientes dos diversos tipos de adubos CE, as tolerâncias admitidas são as seguintes:

1. **Adubos inorgânicos elementares de nutrientes primários valores absolutos em percentagem em massa expressos em N, P_2O_5, K_2O, MgO, e Cl**

1.1. *Adubos azotados*

nitrato de cálcio	0,4
nitrato de cálcio e de magnésio	0,4
nitrato de sódio	0,4
nitrato do Chile	0,4
cianamida cálcica	1,0
nitrocianamida cálcica	1,0
sulfato de amónio	0,3
nitrato de amónio ou nitrato de amónio com calcário:	
— igual ou inferior a 32 %	0,8
— superior a 32 %	0,6
sulfonitrato de amónio	0,8
sulfonitrato de magnésio	0,8
nitrato de amónio com magnésio	0,8
ureia	0,4
suspensão de nitrato de cálcio	0,4
solução de adubo azotado com ureia-formaldeído	0,4
suspensão de adubo azotado com ureia-formaldeído	0,4
ureia-sulfato de amónio	0,5
solução azotada de adubos	0,6
solução de nitrato de amónio-ureia	0,6

1.2. *Adubos fosfatados*

escórias Thomas:		
— declaração expressa por um intervalo de 2 %, em massa		0,0
— declaração expressa por um só número		1,0
outros adubos fosfatados		
solubilidade do P_2O_5 em:	(número do adubo no Anexo I)	
— ácido mineral	(3, 6, 7)	0,8
— ácido fórmico	(7)	0,8
— citrato de amónio neutro	(2a, 2b, 2c)	0,8
— citrato de amónio alcalino	(4, 5, 6)	0,8
— água	(2a, 2b, 3)	0,9
	(2c)	1,3

▼B

1.3. *Adubos potássicos*

sal bruto de potássio (cainite)	1,5
sal bruto de potássio enriquecido (cainite enriquecida)	1,0
cloreto de potássio	
— igual ou inferior a 55 %	1,0
— superior a 55 %	0,5
cloreto de potássio contendo sal de magnésio	1,5
sulfato de potássio	0,5
sulfato de potássio contendo sal de magnésio	1,5

1.4. *Outros componentes*

Cloreto	0,2

2. **Adubos inorgânicos compostos de nutrientes primários**

2.1. *Elementos nutrientes*

N	1,1
P_2O_5	1,1
K_2O	1,1

2.2. *Soma dos desvios negativos em relação ao valor declarado*

adubos binários	1,5
adubos ternários	1,9

3. **Nutrientes secundários em adubos**

As tolerâncias admitidas em relação aos valores declarados de cálcio, magnésio, sódio e enxofre serão fixadas em ¼ dos teores declarados desses nutrientes, com um máximo de 0,9 % em valor absoluto para CaO, MgO, Na_2O e SO_3, ou seja, 0,64 para o Ca, 0,55 para o Mg, 0,67 para o Na e 0,36 para o S.

4. **Micronutrientes em adubos**

As tolerâncias admitidas em relação aos teores de micronutrientes declarados serão fixadas em:

— 0,4 % em valor absoluto, para os teores superiores a 2 %,

— $^1/_5$ do valor declarado, para os teores inferiores ou iguais a 2 %.

Em relação ao teor declarado para as diferentes formas de azoto ou às solubilidades declaradas do pentóxido de fósforo, as tolerâncias admitidas são de $^1/_{10}$ do teor global do elemento considerado, com um máximo de 2 % em massa, desde que o teor total desse nutriente se mantenha nos limites especificados no Anexo I e nas tolerâncias atrás especificadas.

▼B

ANEXO III

DISPOSIÇÕES TÉCNICAS RELATIVAS A ADUBOS À BASE DE NITRATO DE AMÓNIO COM ELEVADO TEOR DE AZOTO

1. Características e limites de um adubo elementar à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto

1.1. *Porosidade (retenção de óleo)*

A retenção de óleo pelo adubo, que deve ter sido previamente submetido a dois ciclos térmicos a temperaturas de 25 a 50 °C *e em conformidade com as disposições* da segunda parte da secção 3 do presente anexo, não deve ultrapassar 4 % em massa.

1.2. *Componentes combustíveis*

A percentagem em massa de matéria combustível, determinada sob a forma de carbono, não deve ultrapassar 0,2 % para os adubos com teor de azoto igual ou superior a 31,5 % em massa e não deve ultrapassar 0,4 % para os adubos com teor igual ou superior a 28 % mas inferior a 31,5 % em massa.

1.3. *pH*

Uma solução de 10 g de adubo em 100 ml de água deve apresentar um pH igual ou superior a 4,5.

1.4. *Análise granulométrica*

A fracção de adubo que atravessa um peneiro de malha de 1 mm não deve ultrapassar 5 % em massa, nem 3 % em massa se a malha for de 0,5 mm.

1.5. *Cloro*

O teor máximo de cloro é fixado em 0,02 % em massa.

1.6. *Metais pesados*

Não deve verificar-se nenhuma adição deliberada de metais pesados e, para quaisquer vestígios destes metais que possam resultar do processo de fabrico, o limite fixado pelo Comité não deve ser ultrapassado.

O teor de cobre não deve exceder 10 mg/kg.

Não são especificados limites para outros metais pesados.

2. Descrição do ensaio de detonação relativo a adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto

O ensaio deve ser efectuado sobre uma amostra representativa do adubo. Antes da execução do ensaio de detonação, a amostra será submetida na sua totalidade a um máximo de cinco ciclos térmicos em conformidade com as disposições da terceira parte da secção 3 do presente anexo.

O adubo deve ser submetido ao ensaio de detonação num tubo de aço horizontal, nas condições seguintes:

— tubo de aço sem soldadura,

— comprimento do tubo: não inferior a 1 000 mm,

— diâmetro nominal exterior: não inferior a 114 mm,

— espessura nominal da parede: não inferior a 5 mm,

— detonador: o tipo e a massa do detonador devem ser escolhidos por forma a maximizar a solicitação detonante aplicada à amostra, para que se possa determinar a sua susceptibilidade à propagação da detonação,

— temperatura de ensaio: 15-25 °C,

▼B

— cilindros testemunha de chumbo para detectar a detonação: 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura,

— colocados a intervalos de 150 mm e suportando o tubo horizontalmente. Far-se-ão dois ensaios. O ensaio é considerado concludente se o esmagamento de um ou mais cilindros de suporte de chumbo for inferior a 5 % em cada ensaio.

3. **Métodos de avaliação da conformidade com os limites especificados nos Anexos III-1 e III-2**

Método 1

Métodos para a aplicação dos ciclos térmicos

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define os processos de aplicação dos ciclos térmicos antes da realização dos ensaios de retenção de óleo para os adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto e do ensaio de detonação para adubos elementares e compostos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

Os métodos dos ciclos térmicos fechados descritos nesta secção simula suficientemente as condições a ter em consideração no âmbito de aplicação do Título II, Capítulo IV; contudo, estes métodos não simulam necessariamente todas as circunstâncias possíveis em caso de transporte e armazenamento;

2. **Ciclos térmicos referidos no Anexo III-1**

2.1. *Âmbito de aplicação*

O presente processo diz respeito à aplicação de ciclos térmicos antes da determinação da retenção de óleo pelo adubo.

2.2. *Resumo do processo*

Num Erlenmeyer, a amostra é aquecida da temperatura ambiente até 50 °C e mantida a esta temperatura durante duas horas (fase a 50 °C). Seguidamente, a amostra é arrefecida até à temperatura de 25 °C e mantida a esta temperatura durante duas horas (fase a 25 °C). A combinação das duas fases sucessivas a 50 °C e a 25 °C constitui um ciclo térmico. Depois de ter sido sujeita a dois ciclos térmicos, a amostra para ensaio é mantida à temperatura de 20 ± 3 °C para determinação do valor da retenção de óleo.

2.3. *Aparelhos e utensílios*

Material corrente de laboratório, nomeadamente:

— banhos de água regulados por termóstato a 25 (± 1) °C e 50 (± 1) °C, respectivamente,

— Erlenmeyers com uma capacidade de 150 ml cada um.

2.4. *Técnica*

Cada amostra para ensaio de 70 (± 5) g é colocada num Erlenmeyer que é, de seguida, fechado com uma rolha.

De duas em duas horas, cada Erlenmeyer deve ser mudado do banho a 50 °C para o banho a 25 °C e vice-versa.

Manter a água de cada banho a temperatura constante e em movimento por meio de agitadores rápidos para assegurar que o nível de água fique acima do nível da amostra. Proteger a rolha da condensação por meio de uma cápsula de espuma de borracha.

3. **Ciclos térmicos a utilizar para o Anexo III-2**

3.1. *Âmbito de aplicação*

O presente processo diz respeito à aplicação de ciclos térmicos antes da realização do ensaio de detonação.

▼B

3.2. *Resumo do processo*

Numa caixa estanque à água, a amostra é aquecida da temperatura ambiente até 50 °C e mantida a esta temperatura durante uma hora (fase a 50 °C). Seguidamente, a amostra é arrefecida até à temperatura de 25 °C e mantida a esta temperatura durante uma hora (fase a 25 °C). A combinação das duas fases sucessivas a 50 °C e a 25 °C constitui um ciclo térmico. Depois de ter sido submetida ao número requerido de ciclos térmicos, a amostra para ensaio é mantida à temperatura de 20 ± 3 °C até à realização do ensaio de detonação.

3.3. *Aparelhos e utensílios*

— Um banho de água, regulado por termóstato num intervalo de temperatura de 20 a 51 °C, com uma taxa mínima de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/h ou dois banhos de água, um regulado por termóstato a uma temperatura de 20 °C e o outro a 51 °C. A água do(s) banho(s) deve ser continuamente agitada e o volume do(s) banho(s) deve ser suficientemente grande para garantir uma ampla circulação da água.

— Uma caixa de aço inoxidável, totalmente estanque à água e equipada com um termopar no centro. A largura exterior da caixa deve ser de 45 (± 2) mm e a espessura da parede de 1,5 mm (ver figura 1). A altura e o comprimento da caixa podem ser escolhidos em função das dimensões do banho de água, por exemplo, 600 mm de comprimento e 400 mm de altura.

3.4. *Técnica*

Introduzir na caixa, que é seguidamente fechada com a tampa, uma quantidade de adubo suficiente para uma única detonação. Colocar a caixa no banho de água, aquecer a água até 51 °C e medir a temperatura no centro do adubo. Uma hora depois de se ter atingido a temperatura de 50 °C no centro, arrefecer a água. Uma hora depois de se ter atingido a temperatura de 25 °C no centro, ligar, de novo, o aquecimento, para dar início ao segundo ciclo. No caso de se aplicarem dois banhos de água, transferir a caixa para o outro banho depois de cada período de aquecimento/arrefecimento.

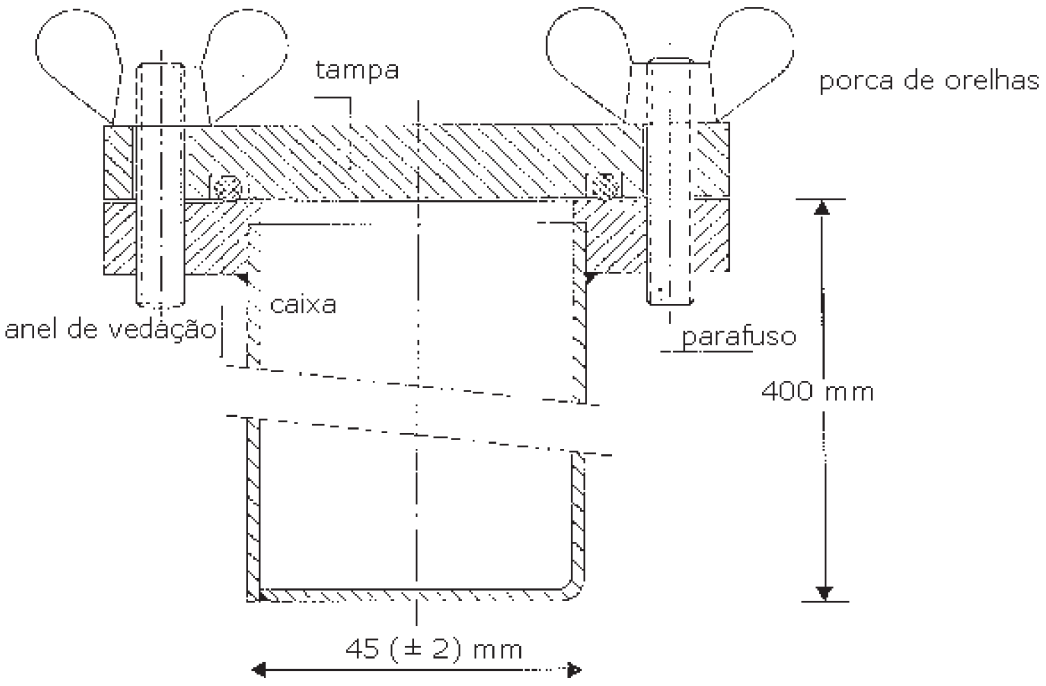


Figura 1

▼B

Método 2

Determinação da retenção de óleo

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define o processo de determinação da retenção de óleo dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

O método é aplicável aos adubos perolizados e aos adubos granulados que não contenham materiais solúveis no óleo.

2. **Definição**

Retenção de óleos nos adubos: quantidade de óleo retida pelo adubo, determinada em condições definidas e expressa em percentagem, em massa.

3. **Resumo do processo**

Imersão total da amostra para ensaio em gasóleo durante um tempo determinado, depois do que é escorrido o gasóleo em excesso, em condições definidas. Determinação do aumento em massa da amostra para ensaio.

4. **Reagentes**

Gasóleo

Viscosidade máxima: 5 mPa.s a 40 °C

Densidade: 0,8 a 0,85 g/ml a 20 °C

Teor de enxofre: ≤ 1,0 % (m/m)

Cinza: ≤ 0,1 % (m/m).

5. **Aparelhos e utensílios**

Material corrente de laboratório e:

5.1. Balança, com uma precisão de 0,01 g.

5.2. Copos, com uma capacidade de 500 ml.

5.3. Funil, de material plástico, de preferência com um rebordo superior vertical cilíndrico, com cerca de 200 mm de diâmetro.

5.4. Peneiro, com abertura de malha de 0,5 mm, que se possa encaixar no funil (5.3).

Nota: As dimensões do funil e do peneiro devem ser tais que apenas alguns grânulos se sobreponham e o gasóleo possa escorrer facilmente.

5.5. Papel de filtro, para filtração rápida, pregueado, macio, de 150 g/m² em massa.

5.6. Papel absorvente (qualidade laboratorial).

6. **Técnica**

6.1. Efectuar duas determinações em rápida sucessão em tomas separadas da mesma amostra.

6.2. Separar as partículas com menos de 0,5 mm por meio do peneiro (5.4). Pesar, com uma aproximação de 0,01 g, 50 g da amostra, que se introduzem no copo (5.2). Adicionar gasóleo (4) em quantidade suficiente para cobrir completamente os grânulos e mexer com cuidado, a fim de assegurar uma humidificação completa da sua superfície. Deixar repousar a amostra no copo durante uma hora, a 25 (± 2) °C, depois de o ter tapado com um vidro de relógio.

6.3. Filtrar o conteúdo do copo através do funil (5.3) equipado com o peneiro (5.4). Deixar ficar durante uma hora a parte retida no peneiro, para que a maior parte do óleo em excesso possa escorrer.

▼B

6.4. Sobre uma superfície lisa colocar duas folhas de papel de filtro (5.5) (de cerca de 500 × 500 mm) uma sobre a outra, dobrando cerca de 40 mm das quatro margens das duas folhas para cima para impedir que os grânulos rolem para fora. No centro dos papéis de filtro, colocar duas camadas de papel absorvente (5.6); deitar o conteúdo do peneiro (5.4) sobre o papel absorvente e espalhar os grânulos regularmente com o auxílio de um pincel macio e achatado. Ao fim de dois minutos, levantar um dos lados do papel absorvente de modo a que os grânulos passem para cima do papel de filtro, após o que são espalhados regularmente com o auxílio do pincel. Colocar sobre a amostra uma outra folha de papel de filtro cujas margens estão igualmente dobradas para cima e, através de vários movimentos circulares e de uma muito leve pressão, fazer rolar os grânulos entre as folhas de papel de filtro. Interromper a operação de oito em oito movimentos circulares e levantar as margens opostas das folhas de papel de filtro a fim de que voltem ao centro os grânulos que tenham rolado para a periferia. Convém manter o ritmo seguinte: de quatro em quatro movimentos circulares completos, no sentido dos ponteiros do relógio e no sentido contrário, os grânulos, tal como atrás descrito, são reconduzidos ao centro. Este ritmo é retomado três vezes (vinte e quatro movimentos circulares, dois levantamentos das margens). De seguida, inserir com precaução uma nova folha de papel de filtro entre a folha colocada mais abaixo e a que lhe está por cima e, levantando as margens desta última, deixar rolar os grânulos para a nova folha. Depois de ter coberto os grânulos com uma nova folha de papel de filtro, repetir a mesma operação tal como atrás descrita. Imediatamente depois desta operação, deitar os grânulos num cristalizador previamente tarado e, através de uma nova pesagem, determinar, com uma aproximação de 0,01 g, a massa da quantidade de gasóleo retida.

6.5. *Repetição do processo de rolamento e nova pesagem*

Se se verificar que a quantidade de gasóleo retida na amostra é superior a 2 g, essa toma é recolocada sobre um novo jogo de folhas de papel de filtro e submetida de novo a um processo de rolamento com levantamento das margens, como previsto em 6.4 (2 × 8 movimentos circulares e, entretanto, um levantamento). A toma é, de seguida, pesada de novo.

7. **Expressão dos resultados**

7.1. *Método de cálculo e fórmula*

A retenção de óleo para cada determinação (6.1), expressa em percentagem em massa da amostra para ensaio peneirada, é dada pela fórmula:

$$\text{Retenção de óleo} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

em que:

m_1 é a massa, em g, da amostra para ensaio peneirada (6.2);

m_2 é a massa, em g, da amostra para ensaio, de acordo com 6.4 ou 6.5, respectivamente, sendo o resultado da última pesagem.

Tomar como resultado a média aritmética das duas determinações.

Método 3

Determinação dos componentes combustíveis

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define o processo de determinação dos componentes combustíveis dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

▼B

2. **Resumo do processo**

O dióxido de carbono proveniente do material inorgânico é previamente eliminado por um ácido. Os compostos orgânicos são oxidados por uma mistura de ácido crómico e ácido sulfúrico. O dióxido de carbono formado é absorvido por uma solução de hidróxido de bário. O precipitado é dissolvido numa solução de ácido clorídrico e titulado por retorno com uma solução de hidróxido de sódio.

3. **Reagentes**

3.1. Trióxido de crómio (VI) (Cr_2O_3) com pureza analítica.

3.2. Ácido sulfúrico a 60 % em volume: deitam-se 360 ml de água para um copo de um litro e adicionam-se com precaução 640 ml de ácido sulfúrico (densidade a 20 °C = 1,83 g/ml).

3.3. Nitrato de prata: solução a 0,1 mol/l.

3.4. *Hidróxido de bário*

Pesar 15 g de hidróxido de bário [$Ba(OH)_2 . 8H_2O$] e dissolver completamente em água quente. Deixar arrefecer e transferir para um balão de um litro. Perfazer o volume e agitar. Filtrar por papel de filtro de pregas.

3.5. Ácido clorídrico: solução-padrão a 0,1 mol/l.

3.6. Hidróxido de sódio: solução-padrão a 0,1 mol/l.

3.7. Azul de bromofenol: solução a 0,4 g/l em água.

3.8. Fenolftaleína: solução a 2 g/l em etanol a 60 % em volume.

3.9. Cal sodada: dimensão das partículas de 1,0 a 1,5 mm.

3.10. Água desmineralizada, recentemente fervida para remover o dióxido de carbono.

4. **Aparelhos e utensílios**

4.1. *Material corrente de laboratório e, nomeadamente:*

— cadinho filtrante com placa de vidro sinterizado, com uma capacidade de 15 ml; diâmetro da placa: 20 mm; altura total: 50 mm; porosidade 4 (diâmetro dos poros de 5 a 15 μm);

— copo de 600 ml.

4.2. Azoto comprimido (por exemplo em garrafa).

4.3. Aparelho composto pelas partes seguintes, ligadas por juntas esmeriladas esféricas, se possível *(ver figura 2)*.

4.3.1. Tubo de absorção (A), com cerca de 200 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro, cheio de cal sodada (3.9), fixado por tampões de fibra de vidro.

4.3.2. Balão de reacção (B) de 500 ml, com tubuladura lateral e fundo redondo.

4.3.3. Coluna de fraccionamento de Vigreux, com cerca de 150 mm (C').

4.3.4. Condensador (C) de parede dupla, com 200 mm de comprimento.

4.3.5. Garrafa de Drechsel (D) que serve para reter o ácido eventualmente destilado em excesso.

4.3.6. Banho de gelo (E) que serve para arrefecer a garrafa de Drechsel.

4.3.7. Dois recipientes de absorção (F_1 e F_2), com 32 a 35 mm de diâmetro, cujo distribuidor de gás é constituído por um disco de 10 mm de vidro sinterizado de fraca porosidade.

▼B

4.3.8. Bomba aspiradora e dispositivo regulador de aspiração (G) constituído por uma peça de vidro em forma de T inserida no circuito e cujo braço livre está ligado ao tubo capilar fino por meio de um curto tubo de borracha munido de uma pinça de parafuso.

Atenção: A utilização de uma solução de ácido crómico em ebulição num aparelho sob pressão reduzida é uma operação perigosa e exige precauções adequadas.

5. **Técnica**

5.1. *Amostra para análise*

Pesar 10 g de nitrato de amónio com uma aproximação de 0,001 g.

5.2. *Eliminação dos carbonatos*

Colocar a amostra para análise no balão de reacção B. Adicionar 100 ml de H_2SO_4(3.2). Os grânulos dissolvem-se em cerca de 10 minutos à temperatura ambiente. Montar o aparelho em conformidade com o esquema: ligar o tubo de absorção (A) de um lado à fonte de azoto (4.2) por intermédio de uma protecção hidráulica contendo uma pressão equivalente a 5 a 6 mm de altura de mercúrio e do outro lado ao tubo de alimentação que mergulha no balão de reacção. Montar a coluna de fraccionamento de Vigreux (C') e o condensador (C) alimentado com água de arrefecimento. Depois de regulação do caudal de azoto de modo a fazer passar uma corrente moderada através da solução, levar esta a ebulição e aquecer durante 2 minutos. Passado este tempo, já não deve haver efervescência. Se se verificar efervescência, continuar a aquecer durante 30 minutos. Deixar arrefecer durante 20 minutos, pelo menos, com o azoto a atravessar a solução.

Completar a montagem do aparelho em conformidade com o esquema, ligando o tubo do condensador à garrafa de Drechsel (D) e esta aos frascos de absorção (F_1 e F_2). A corrente de azoto deve continuar a atravessar a solução durante a montagem. Introduzir rapidamente 50 ml de solução de hidróxido de bário (3.4) em cada um dos frascos de absorção (F_1 e F_2).

Fazer borbulhar uma corrente de azoto durante cerca de 10 minutos. A solução deve permanecer límpida nos frascos de absorção. Se tal não acontecer, repetir o processo de eliminação dos carbonatos.

5.3. *Oxidação e absorção*

Depois de retirado o tubo de alimentação do azoto, introduzir rapidamente através da tubuladura do balão de reacção (B) 20 g de trióxido de crómio (3.1) e 6 ml de solução de nitrato de prata (3.3). Ligar o aparelho à bomba aspiradora e regular a corrente de azoto de modo a que as bolhas de gás se escapem, em fluxo regular, através dos frascos de absorção (F_1 e F_2) de vidro sinterizado.

Levar o conteúdo do balão de reacção (B) a ebulição, que se mantém durante 1h30 ([1]). Pode ser necessário ajustar a válvula reguladora de aspiração (G) para regular a corrente de azoto porque é possível que o carbonato de bário precipitado durante o ensaio obstrua os discos de vidro sinterizado. A operação decorre satisfatoriamente quando a solução de hidróxido de bário no frasco de absorção F_2 permanecer límpida. Caso contrário, repetir o ensaio. Suspender o aquecimento e desmontar o aparelho. Lavar cada um dos

([1]) É suficiente uma reacção de 1h30 no caso da maioria das substâncias orgânicas em presença do catalisador de nitrato de prata.

▼B

distribuidores com água no interior e no exterior para remover o hidróxido de bário e recolher as águas de lavagem no frasco de absorção correspondente. Colocar os distribuidores, um depois do outro, num copo de 600 ml que, posteriormente, servirá para a determinação.

Filtrar rapidamente sob vácuo o conteúdo do frasco de absorção F_2 e depois o do frasco de absorção F_1 através do cadinho de vidro sinterizado. Arrastar o precipitado dos frascos de absorção com um jacto de água (3.10) e lavar o cadinho com 50 ml dessa água. Colocar o cadinho no copo de 600 ml e adicionar cerca de 100 ml de água fervida (3.10). Deitar 50 ml de água fervida em cada um dos frascos de absorção e fazer passar uma corrente de azoto através dos distribuidores durante 5 minutos. Reunir as águas à do copo. Repetir a operação para assegurar que os distribuidores fiquem completamente lavados.

5.4. *Determinação dos carbonatos provenientes de matérias orgânicas*

Adicionar ao conteúdo do copo 5 gotas de fenolftaleína (3.8). A solução torna-se vermelha. Acrescentar ácido clorídrico (3.5), gota a gota, até a cor rosada desaparecer. Mexer bem a solução no cadinho para verificar que a cor rosada não reaparece. Adicinar 5 gotas de azul de bromofenol (3.7) e titular com ácido clorídrico (3.5) até à viragem para amarelo. Voltar a adicionar 10 ml de ácido clorídrico.

Levar a solução a ebulição, que se mantém durante não mais de um minuto, devendo verificar-se cuidadosamente que não subsiste precipitado no líquido.

Deixar arrefecer e titular por retorno com a solução de hidróxido de sódio (3.6).

6. **Ensaio em branco**

Efectuar um ensaio em branco, seguindo a mesma técnica e utilizando a mesma quantidade de todos os reagentes.

7. **Expressão dos resultados**

O teor de componentes combustíveis (C), expresso em percentagem, em massa, de carbono total, é dado pela expressão:

$$C\ \% = 0{,}06 \times \frac{V_1 - V_2}{E}$$

em que:

E = massa, em g, da toma para análise;

V_1 = o volume total, em ml, de ácido clorídrico 0,1 mol/l, adicionado depois da viragem da fenolftaleína;

V_2 = o volume, em ml, de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l, utilizado para a titulação por retorno.

▼B

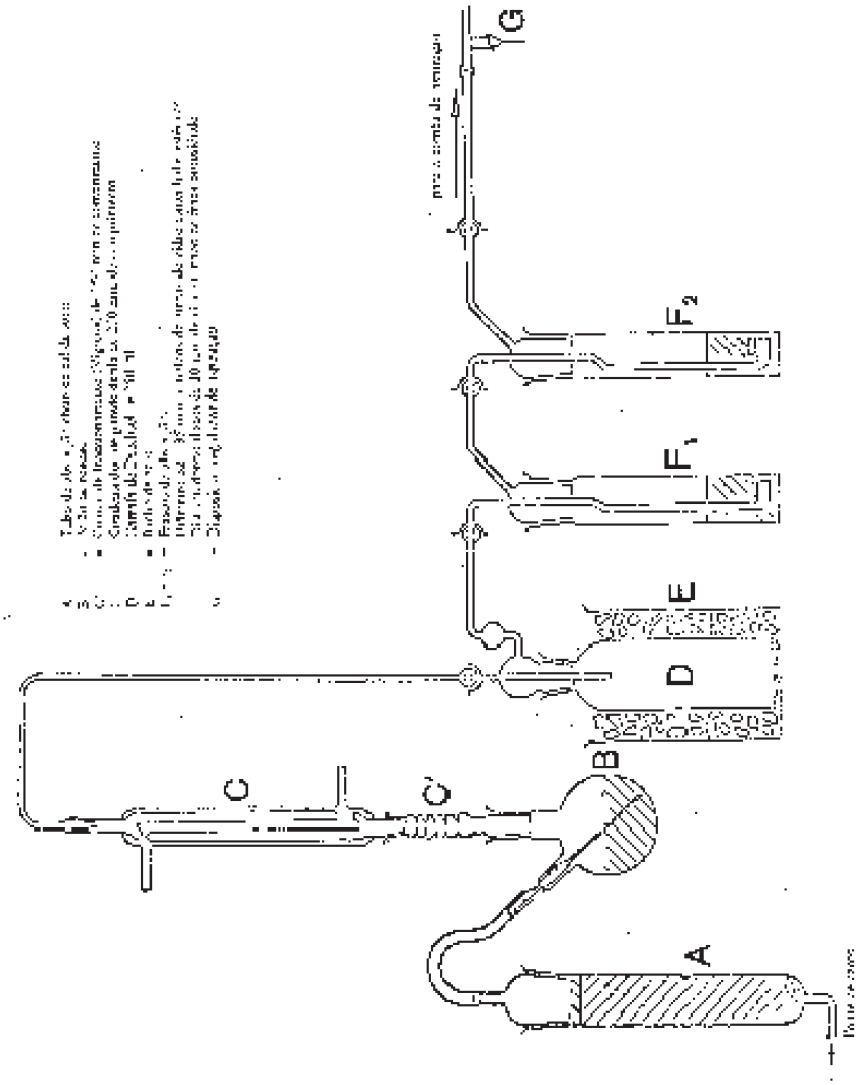


Figura 2

Método 4

Determinação do valor do pH

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define o processo de determinação do pH de uma solução de adubo elementar à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

2. **Resumo do processo**

Medição do pH de uma solução de nitrato de amónio por meio de um aparelho medidor de pH.

3. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono.

3.1. *Solução-tampão, pH 6,88 a 20 °C*

Dissolver 3,40 ± 0,01 g de di-hidrogeno-ortofosfato de potássio (KH_2PO_4) em cerca de 400 ml de água. Por outro lado, dissolver 3,55 ± 0,01 g de hidrogeno-ortofosfato de dissódio (Na_2HPO_4) em cerca de 400 ml de água. Transferir as duas soluções sem perdas para um balão graduado de 1 000 ml, perfazer o volume e homogeneizar. Conservar esta solução num recipiente hermético.

▼B

3.2. *Solução-tampão, pH 4,00 a 20 °C*

Dissolver 10,21 ± 0,01 g de hidrogenoftalato de potássio ($KHC_8O_4H_4$) em água; transferir sem perdas para um balão graduado de 1 000 ml, perfazer o volume e homogeneizar.

Conservar esta solução num recipiente hermético.

3.3. Podem utilizar-se soluções de pH padronizado disponíveis no comércio.

4. **Aparelhos e utensílios**

Aparelho medidor de pH, com eléctrodos de vidro e de calomelano ou equivalente, sensibilidade 0,05 unidades de pH.

5. **Técnica**

5.1. *Calibração do aparelho medidor de pH*

Calibrar o medidor de pH (4) à temperatura de 20 (± 1) °C, utilizando as soluções-tampão 3.1, 3.2 ou 3.3. Fazer passar uma corrente lenta de azoto sobre a superfície das soluções, mantendo-a durante todo o tempo do ensaio.

5.2. *Determinação*

Deitar 100 ml de água sobre 10 (± 0,01) g da amostra, num copo de 250 ml. Eliminar as fracções insolúveis por filtragem, decantação ou centrifugação do líquido. Medir o valor do pH da solução límpida à temperatura de 20 (± 1) °C, em condições idênticas às seguidas durante a calibração.

6. **Expressão dos resultados**

Exprimir os resultados em unidades de pH, com uma aproximação de 0,1 unidade, e indicar a temperatura utilizada.

Método 5

Determinação da granulometria

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define o processo de determinação da granulometria dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

2. **Resumo do processo**

A amostra para ensaio é peneirada, por meio de um conjunto de três peneiros encaixados, à mão ou mecanicamente. É registada a quantidade retida em cada peneiro e calculadas as percentagens de material que atravessa os peneiros.

3. **Aparelhos e utensílios**

3.1. Peneiros de ensaio de séries-padrão de 200 mm de diâmetro, com rede de fio metálico, respectivamente com 2 mm, 1 mm e 0,5 mm de abertura, com tampa e recipiente.

3.2. Balança sensível a 0,1 g.

3.3. Agitador de peneiros (se disponível) capaz de imprimir movimentos verticais e horizontais à amostra para ensaio.

4. **Técnica**

4.1. Dividir a amostra, de modo representativo, em porções de cerca de 100 g.

4.2. Pesar uma dessas porções, com uma aproximação de 0,1 g.

4.3. Dispôr os peneiros encaixados por ordem crescente de abertura do recipiente, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm, e colocar a toma para ensaio no peneiro superior. Ajustar a tampa sobre o peneiro superior.

4.4. Agitar, à mão ou mecanicamente, de modo a imprimir um movimento vertical e um movimento horizontal; em caso de agitação manual, dar ligeiras pancadas de vez em quando. Continuar durante 10 minutos ou até que a quantidade que passa através de cada peneiro, durante um minuto, seja inferior a 0,1 g.

▼B

4.5. Remover os peneiros um após o outro e recolher as fracções que os mesmos contêm; escovar suavemente do exterior com o auxílio de uma escova macia, se necessário.

4.6. Pesar o material contido em cada peneiro e o material recolhido no recipiente, com uma aproximação de 0,1 g.

5. **Avaliação dos resultados**

5.1. Converter as massas das fracções recolhidas em percentagens do total das massas das fracções (e não da massa inicial ensaiada)

Calcular a percentagem de material recolhido no recipiente (isto é, < 0,5 mm): % A

Calcular a percentagem retida no peneiro de 0,5 mm: % B

Calcular a percentagem de material de granulometria inferior a 1,0 mm, isto é, % A + B

A soma das massas das fracções não deve diferir de mais de 2 % da massa inicial.

5.2. Devem ser efectuadas, pelo menos, duas análises separadas; os resultados obtidos para A não devem variar mais de 1,0 %, em valor absoluto, nem os obtidos para B mais de 1,5 %, em valor absoluto. Caso contrário, repetir o ensaio.

6. **Expressão dos resultados**

Indicar a média dos dois resultados obtidos para A, por um lado, e para A + B, por outro.

Método 6

Determinação do teor de cloro (como ião cloreto)

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define o processo de determinação do teor de cloro (como ião cloreto) dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

2. **Resumo do processo**

Os iões cloreto dissolvidos em água são determinados por titulação potenciométrica com nitrato de prata em meio ácido.

3. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de iões cloreto.

3.1. Acetona (reagente de qualidade analítica).

3.2. Ácido nítrico concentrado (densidade a 20 °C = 1,40 g/ml).

3.3. Solução-padrão de nitrato de prata 0,1 mol/l. Conservar a solução num frasco castanho.

3.4. Solução-padrão de nitrato de prata 0,004 mol/l. Preparar esta solução no momento da utilização.

3.5. Solução-padrão de referência de cloreto de potássio 0,1 mol/l. Pesar, com uma aproximação de 0,1 mg, 3,7276 g de cloreto de potássio, previamente secos durante uma hora na estufa a 130 °C e arrefecidos num exsicador até à temperatura ambiente. Dissolver num pouco de água e transferir sem perdas para um balão normalizado de 500 ml. Perfazer o volume e homogeneizar.

3.6. Solução-padrão de referência de cloreto de potássio 0,004 mol/l. Preparar esta solução no momento da utilização.

4. **Aparelhos e utensílios**

4.1. Potenciómetro com eléctrodo indicador de prata e eléctrodo de referência de calomelano, sensibilidade 2 mV (potencial de - 500 + 500 mV).

4.2. Ponte, contendo uma solução saturada de nitrato de potássio ligada ao eléctrodo de calomelano (4.1), munida nas extremidades de tampões porosos.

4.3. Agitador magnético, com uma haste revestida de teflon.

▼B

4.4. Microbureta de ponta afilada, graduada em divisões de 0,01 ml.

5. **Técnica**

5.1. *Padronização da solução de nitrato de prata*

Medir 5,00 ml e 10,00 ml da solução-padrão de referência de cloreto de potássio (3.6) para dois copos de forma baixa com uma capacidade adequada (250 ml, por exemplo). Efectuar a titulação do conteúdo de cada copo do seguinte modo:

Adicionar 5 ml da solução de ácido nítrico (3.2), 120 ml de acetona (3.1) e uma quantidade de água suficiente para perfazer um volume total de cerca de 150 ml. Introduzir no copo a haste do agitador magnético (4.3) e ligar este último. Mergulhar o eléctrodo de prata (4.1) e a extremidade livre da ponte (4.2) na solução. Ligar os eléctrodos ao pontenciómetro (4.1) e, depois de ser ter verificado o zero do aparelho, registar o valor do potencial de partida.

Titular, utilizando a microbureta (4.4), adicionando inicialmente 4 ou 9 ml, respectivamente, da solução de nitrato de prata correspondente à solução-padrão de referência de cloreto de potássio utilizada. Continuar a adicionar volumes de 0,1 ml para as soluções 0,004 mol/l e de 0,05 ml para as soluções de 0,1 mol/l. Depois de cada adição, aguardar a estabilização do potencial.

Registar os volumes da solução de nitrato de prata adicionados e os correspondentes valores do potencial nas primeiras duas colunas de um quadro.

Numa terceira coluna, registar os sucessivos incrementos ($\Delta_1 E$) do potencial E. Numa quarta coluna, registar as diferenças ($\Delta_2 E$), positivas ou negativas, entre os incrementos do potencial ($\Delta_1 E$). O fim da titulação corresponde à adição do volume de 0,1 ou 0,05 ml (V_1) da solução de nitrato de prata que dá o máximo valor de $\Delta_1 E$.

O volume exacto (V_{eq}) da solução de nitrato de prata correspondente ao fim da reacção é dado pela fórmula:

$$V_{eq} = V_0 + \left(V_1 \times \frac{b}{B} \right)$$

em que:

V_0 é o volume total, em ml, da solução do nitrato de prata imediatamente inferior ao volume que deu o máximo incremento de $\Delta_1 E$;

V_1 é o volume, em ml, da última porção da solução de nitrato de prata adicionada (0,1 ou 0,05 ml);

b é o último valor positivo de $\Delta_2 E$;

B é a soma dos valores absolutos do último valor positivo de $\Delta_2 E$ e do primeiro valor negativo de $\Delta_2 E$ (ver exemplo no quadro 1).

5.2. *Ensaio em branco*

Faz-se um ensaio em branco tomando-o em conta no cálculo dos resultados finais.

O resultado V_4 do ensaio em branco dos reagentes é dado, em ml, pela fórmula:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

em que:

V_2 é o volume exacto (V_{eq}), em ml, da solução de nitrato de prata correspondente à titulação de 10 ml da solução-padrão de referência de cloreto de potássio utilizada;

V_3 o volume exacto (V_{eq}), em ml, da solução de nitrato de prata correspondente à titulação de 5 ml da solução-padrão de referência de cloreto de potássio utilizada.

▼B

5.3. *Ensaio de controlo*

O ensaio em branco pode simultaneamente servir para controlar o bom funcionamento dos aparelhos e utensílios e a execução correcta da técnica.

5.4. *Determinação*

Pesar, com uma aproximação de 0,01 g, uma quantidade de amostra entre 10 a 20 g. Transferir quantitativamente para um copo de 250 ml. Juntar 20 ml de água, 5 ml de solução de ácido nítrico (3.2), 120 ml de acetona (3.1) e o volume de água suficiente para perfazer um volume total de cerca de 150 ml.

Introduzir no copo a haste do agitador magnético (4.3) e ligar este último. Mergulhar o eléctrodo de prata (4.1) e a extremidade livre da ponte (4.2) na solução, ligar os eléctrodos ao potenciómetro (4.1) e, depois de verificar o zero do aparelho, registar o valor do potencial de partida.

Titular, com a solução de nitrato de prata, adicionando sucessivamente com a microbureta (4.4), fracções de 0,1 ml. Depois de cada adição, aguardar a estabilização do potencial.

Continuar a titulação tal como indicado em 5.1, a partir do quarto parágrafo: «Registar os volumes da solução de nitrato de prata adicionados e os correspondentes valores do potencial nas primeiras duas colunas de um quadro…».

6. **Expressão dos resultados**

Exprime-se o resultado da análise em percentagem de cloro contido na amostra tal como recebida para análise. Calcular a percentagem do cloro (Cl) através da fórmula:

$$\text{Cl } \% = \frac{0{,}3545 \times T \times (V_5 - V_4) \times 100}{m}$$

em que:

T é o número que indica a concentração da solução de nitrato de prata utilizada, em mol/l;

V_4 é o resultado, em ml, do ensaio em branco (5.2);

V_5 é o valor, em ml, do V_{eq} correspondente à determinação (5.4);

m é a massa, em g, da toma para análise.

Quadro 1 — Exemplo

Volume da solução de nitrato de prata V (ml)	Potencial E (mV)	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
4,80	176		
4,90	211	35	+ 37
5,00	283	72	– 49
5,10	306	23	– 10
5,20	319	13	

$$V_{eq} = 4{,}9 + 0{,}1 \times \frac{37}{37 + 49} = 4{,}943$$

Método 7

Determinação do cobre

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

O presente documento define o processo de determinação do teor de cobre dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

▼B

2. **Resumo do processo**

A amostra é dissolvida em ácido clorídrico diluído e o teor de cobre é determinado por espectrometria de absorção atómica.

3. **Reagentes**

3.1. Ácido clorídrico (densidade a 20 °C = 1,18 g/ml).

3.2. Ácido clorídrico, solução 6 mol/l.

3.3. Ácido clorídrico, solução 0,5 mol/l.

3.4. Nitrato de amónio.

3.5. Peróxido de hidrogénio a 30 % p/v.

3.6. Solução de cobre ([1]) (solução-mãe): pesar 1 g de cobre puro, com uma aproximação de 0,001 g, dissolver em 25 ml da solução da ácido clorídrico 6 mol/l (3.2), adicionar 5 ml de peróxido de hidrogénio (3.5) em porções e diluir com água até perfazer 1 litro. 1 ml desta solução contém 1 000 µg de cobre (Cu).

3.6.1. Solução de cobre (diluída): diluir 10 ml da solução-mãe (3.6) com água até perfazer 100 ml; diluir 10 ml da solução resultante com água até perfazer 100 ml; 1 ml da solução final contém 10 µg de cobre (Cu).

Preparar esta solução no momento da utilização.

4. **Aparelhos e utensílios**

Espectrofotómetro de absorção atómica com uma lâmpada de cobre (324,8 nm).

5. **Técnica**

5.1. *Preparação da solução para análise*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 25 g da amostra, introduzi-los num copo de 400 ml, adicionando-lhes cuidadosamente 20 ml de ácido clorídrico (3.1) (pode registar-se uma reacção bastante viva devido à formação de dióxido de carbono). Adicionar mais ácido clorídrico, se necessário. Quando a efervescência tiver cessado, levar à secura num banho de vapor, agitando de vez em quando com uma vareta de vidro. Adicionar 15 ml da solução de ácido clorídrico 6 mol/l (3.2) e 120 ml de água. Agitar com a vareta de vidro, que deve ser deixada no copo, e tapar com um vidro de relógio. Levar, lentamente, a solução a ebulição até dissolução completa e deixar arrefecer.

Transferir quantitativamente a solução para um balão graduado de 250 ml, lavando o copo com 5 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (3.2) e, seguidamente, duas vezes com 5 ml de água fervente. Perfazer o volume com ácido clorídrico 0,5 mol/l (3.3) e homogeneizar cuidadosamente.

Filtrar por papel de filtro sem cobre ([2]), rejeitando os primeiros 50 ml do filtrado.

5.2. *Solução em branco*

Preparar uma solução em branco, mas sem a amostra, a qual será tida em conta no cálculo dos resultados finais.

5.3. *Determinação*

5.3.1. Preparação da solução de ensaio da amostra e da solução de ensaio em branco.

Diluir a solução da amostra (5.1) e a solução de ensaio em branco (5.2) com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (3.3), até que se obtenha uma concentração de cobre dentro da gama de medição óptima do espectrofotómetro. Normalmente, não é necessária qualquer diluição.

([1]) Pode utilizar uma solução-padrão de cobre disponível no comércio.
([2]) Whatman 541 ou equivalente.

▼B

5.3.2. Preparação das soluções de calibração

Diluindo a solução-padrão (3.6.1) com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (3.3), preparar pelo menos cinco soluções-padrão que correspondam à gama de medição óptima do espectrofotómetro (0 a 5,0 mg/l de Cu). Antes de perfazer o volume, adicionar a cada solução nitrato de amónio (3.4) até dar uma concentração de 100 mg por ml.

5.4. *Medições*

Regular o espectrofotómetro (4) para um comprimento de onda de 324,8 nm. Utilizar uma chama ar-acetileno oxidante. Atomizar de seguida, por três vezes, a solução-padrão (5.3.2), a solução da amostra e a solução de ensaio em branco (5.3.1), tendo o cuidado de lavar bem o instrumento com água destilada entre cada atomização. Traçar a curva de calibração utilizando as absorvâncias médias de cada padrão utilizado como ordenadas e as concentrações correspondentes de cobre, em μg/ml, como abcissas.

Determinar a concentração de cobre na solução da amostra final e na solução em branco utilizando a curva de calibração.

6. **Expressão dos resultados**

Calcular o teor de cobre da amostra tendo em conta a massa da amostra para ensaio, as diluições efectuadas no decurso da análise e o valor obtido com a solução em branco. Exprimir o resultado em mg Cu/kg.

4. **Determinação da resistência à detonação**

4.1. *Objectivo e âmbito de aplicação*

O presente documento define o processo de determinação da resistência à detonação dos adubos à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

4.2. *Resumo do processo*

A amostra para ensaio é fechada num tubo de aço e submetida ao choque detonante de uma carga detonadora. A propagação da detonação é determinada com base no grau de esmagamento de cilindros de chumbo sobre os quais repousa horizontalmente o tubo durante o ensaio.

4.3. *Materiais*

4.3.1. Explosivo plástico com um teor de 83 a 86 % de pentrite

Densidade: 1 500 a 1 600 kg/m_3.

Velocidade de detonação: 7 300 a 7 700 m/s

Massa: 500 (±) 1 grama.

4.3.2. 7 pedaços de fio detonador flexível com revestimento não metálico

Massa do enchimento: 11 a 13 g/m

Comprimento de cada fio: 400 (±) 2 mm.

4.3.3. Comprimido de explosivo secundário, com cavidade para receber o detonador

Matéria explosiva: hexogeno/cera 95/5, ou tetril ou explosivo secundário análogo, com ou sem adição de grafite.

Densidade: 1 500 a 1 600 kg/m_3.

Diâmetro: 19 a 21 mm.

Altura: 19 a 23 mm.

Cavidade central para detonador: diâmetro de 7 a 7,3 mm, profundidade de 12 mm.

4.3.4. Tubo de aço sem costura, de acordo com a norma ISO 65 — 1981 — Série Grandes Secções, com dimensões nominais DN 100 (4")

Diâmetro externo: 113,1 a 115,0 mm.

▼B

Espessura da parede: 5,0 a 6,5 mm.

Comprimento do tubo: 1 005 (± 2) mm

4.3.5. Placa de fundo

Material: aço facilmente soldável

Dimensões: 160 × 160 mm

Espessura: 5 mm a 6 mm.

4.3.6. 6 cilindros de chumbo

Diâmetro: 50 (± 1) mm.

Altura: 100 a 101 mm.

Material: chumbo macio, de pureza não inferior a 99,5 %.

4.3.7. Lingote de aço

Comprimento: não inferior a 1 000 mm

Largura: não inferior a 150 mm

Altura: não inferior a 150 mm

Massa: não inferior a 300 kg, se não houver uma base firme para o lingote.

4.3.8. Cilindro de plástico ou cartão para a carga detonadora

Espessura da parede: 1,5 a 2,5 mm.

Diâmetro: 92 a 96 mm

Altura: 64 a 67 mm.

4.3.9. Detonador de ignição (eléctrico ou outro) de força 8 a 10

4.3.10. Disco de madeira

Diâmetro: 92 a 96 mm. Diâmetro a adaptar ao diâmetro interno do cilindro de plástico ou cartão (4.3.8)

Espessura: 20 mm.

4.3.11. Haste de madeira, com as mesmas dimensões que o detonador (4.3.9)

4.3.12. Pequenos alfinetes de costureira (no máximo com 20 mm de comprimento)

4.4. *Técnica*

4.4.1. Preparação da carga detonadora a colocar no tubo de aço

Há dois métodos alternativos para iniciar o explosivo da carga detonadora, dependendo das disponibilidades de materiais.

4.4.1.1. Iniciação simultânea em sete pontos

A carga detonadora, pronta para utilização, está representada na figura 1.

4.4.1.1.1. Perfurar o disco de madeira (4.3.10), paralelamente ao seu eixo, no centro e em seis pontos repartidos simetricamente sobre uma circunferência concêntrica de diâmetro de 55 mm. O diâmetro dos furos deve ser de 6 a 7 mm (ver corte A-B na figura 1), dependendo do diâmetro do fio detonador utilizado (4.3.2).

4.4.1.1.2. Cortar sete pedaços de fio detonador flexível (4.3.2) com 400 mm de comprimento cada um, evitando qualquer perda de explosivo nas extremidades por meio de corte rápido e vedação imediata com cola. Enfiar os sete pedaços de fio nos sete furos do disco de madeira (4.3.10) até que as suas extremidades ultrapassem em alguns centímetros o outro lado do disco. De seguida, inserir transversalmente no revestimento têxtil do fio, a uma distância compreendida entre 5 e 6 mm a partir de cada uma das extremidades, um pequeno alfinete de costureira (4.3.12), e aplicar cola em torno do exterior dos fios numa extensão de 2 cm adjacente a cada alfinete. Finalmente, puxar a extremidade longa de cada pedaço de fio para levar o alfinete ao contacto com o disco de madeira.

4.4.1.1.3. Dar ao explosivo plástico (4.3.1) a forma de um cilindro de 92 a 96 mm de diâmetro, dependendo do diâmetro do cilindro (4.3.8).

▼B

Colocar este cilindro na vertical, sobre uma superfície plana, e inserir o cilindro de explosivo. O disco de madeira (1) munido dos seus sete pedaços de fio detonador é, de seguida, introduzido no topo do cilindro e empurrado para o explosivo. A altura do cilindro (64--67 mm) deve ser ajustada de modo a que o seu bordo superior não ultrapasse o nível da madeira. Finalmente, fixar o cilindro, por exemplo com agrafos ou pequenos pregos, ao longo de todo o seu contorno, ao disco de madeira.

4.4.1.1.4. Agrupar as extremidades livres dos sete pedaços de fio detonador sobre o contorno da haste de madeira (4.3.11), de modo a ficarem num plano perpendicular à mesma, após o que se prendem em feixe, com fita adesiva, em torno da haste (2).

4.4.1.2. Iniciação central por comprimido explosivo

A carga detonadora, pronta para utilização, está representada na figura 2.

4.4.1.2.1. Preparação do comprimido

Tomando as devidas precauções, deitar 10 g de um explosivo secundário (4.3.3) num molde com um diâmetro interno de 19 a 21 mm e compactar até se obter uma forma e densidade correctas.

(A razão diâmetro/altura deve ser cerca de 1:1).

O fundo do molde deve ter no seu centro um espigão de 12 mm de altura e 7,0 a 7,3 mm de diâmetro (dependendo do diâmetro do detonador utilizado), de modo a modelar no comprimido uma cavidade cilíndrica com vista à colocação do detonador.

4.4.1.2.2. Preparação da carga detonadora

Introduzir o explosivo (4.3.1) no cilindro (4.3.8) colocado na posição vertical sobre uma superfície plana e a seguir empurrar o explosivo para baixo utilizando um cunho de madeira que permita dar-lhe uma forma cilíndrica com uma cavidade central. Introduzir o comprimido nesta cavidade. Cobrir o explosivo moldado em cilindro e contendo o comprimido com um disco de madeira (4.3.10) que tenha um furo central de 7,0 a 7,3 mm de diâmetro com vista à colocação de um detonador. Fixar o disco de madeira e o cilindro em conjunto com fita adesiva colocada em cruz. Assegurar que o furo feito no disco e a cavidade no comprimido são coaxiais pela introdução da haste de madeira (4.3.11).

4.4.2. Preparação dos tubos de aço para os ensaios de detonação

Numa extremidade do tubo (4.3.4), abrir dois furos diametralmente opostos, de 4 mm de diâmetro, radialmente através da parede, a uma distância de 4 mm do seu bordo.

Soldar a placa de fundo (4.3.5) à extremidade oposta do tubo, sendo o ângulo recto formado por esta placa e a parede do tubo preenchido a toda a volta com metal de adição.

4.4.3. Enchimento e carregamento do tubo de aço

Vejam-se as figuras 1 e 2.

4.4.3.1. A amostra, o tubo de aço e a carga detonadora devem ser condicionados à temperatura de 20 (± 5) °C. Para dois ensaios utilizam-se 16 a 18 kg de amostra.

4.4.3.2. Colocar o tubo na posição vertical, com a sua placa de fundo em esquadria assente sobre uma superfície plana e firme, de preferência de betão. Encher o tubo com a amostra a ensaiar até cerca de $^1/_3$ da sua altura e deixar cair cinco vezes na vertical, de uma altura de 10 cm, a fim de que os perolados ou grânulos se compactem o mais possível no tubo. Para acelerar o processo de compactação, fazer vibrar o tubo, entre as quedas no solo, por meio de um total de dez pancadas de martelo aplicadas sobre a parede lateral (massa do martelo: 750 a 1 000 g).

Repetir este método de carregamento com outra porção da amostra para ensaio. A última quantidade a acrescentar deve ser escolhida de

(1) O diâmetro do disco deve sempre corresponder ao diâmetro interno do cilindro.
(2) *NB:* Quando os seis fios periféricos ficarem esticados depois da montagem, o fio central deve ficar ligeiramente frouxo.

▼B

modo a que, depois da compactação obtida através de dez levantamentos e quedas do tubo e vinte pancadas de martelo dadas entretanto, a carga encha o tubo até 70 mm do seu orifício.

A altura de enchimento deve ser ajustada ao tubo de aço de modo a que a carga detonadora (4.4.1.1 ou 4.4.1.2) a colocar posteriormente fique, em toda a sua superfície, em contacto íntimo com a amostra.

4.4.3.3. Introduzir a carga detonadora no tubo de modo a ficar em contacto com a amostra; a face superior do disco de madeira deve ficar 6 mm abaixo do bordo do tubo. Assegurar o contacto íntimo indispensável entre o explosivo e a amostra pela adição ou subtracção de pequenas quantidades da amostra. Como se indica nas figuras 1 e 2, introduzir pinos fendidos nos furos perto da extremidade aberta do tubo e as suas abas são abertas até ao contacto do tubo.

4.4.4. Posicionamento do tubo de aço e dos cilindros de chumbo (ver figura 3)

4.4.4.1. Numerar as bases dos cilindros de chumbo (4.3.6) de 1 a 6. Sobre a linha mediana de um lingote de aço (4.3.7) deitado sobre uma base horizontal, fazer seis marcas distanciadas de 150 mm, situando-se a primeira a uma distância de pelo menos 75 mm do bordo do lingote. Colocar verticalmente sobre cada uma dessas marcas um cilindro de chumbo, com a base de cada cilindro centrada sobre a sua marca.

4.4.4.2. Colocar o tubo de aço preparado de acordo com 4.4.3 horizontalmente sobre os cilindros de chumbo, de modo a que o seu eixo fique paralelo à linha mediana do lingote de aço e o bordo soldado do tubo se encontre a uma distância de 50 mm do cilindro de chumbo n.º 6. Para evitar que o tubo role, intercalar pequenas cunhas de madeira entre os topos dos cilindros de chumbo e a parede do tubo (uma de cada lado) ou entre o tubo e o lingote de aço duas barras de madeira em cruz.

Nota: Convém garantir que o tubo se encontre em contacto com todos os cilindros de chumbo; pode-se compensar uma ligeira flecha na superfície do tubo rodando-o em torno do seu eixo; se algum dos cilindros exceder em altura os restantes, dão-se ligeiras pancadas de martelo sobre o cilindro em causa até este atingir a altura necessária.

4.4.5. Preparação do tiro

4.4.5.1. Instalar o sistema de ensaio descrito no ponto 4.4.4 numa casamata ou local subterrâneo adaptado para esse efeito (galeria de mina, túnel). Durante o ensaio, a temperatura do tubo de aço deve ser mantida a 20 (± 5) °C.

Nota: Na falta de locais de tiro deste tipo, pode eventualmente adaptar-se um local num fosso revestido de betão, coberto com traves de madeira. Devido aos estilhaços de aço com elevada energia cinética provocados pelo tiro, é necessário respeitar uma distância adequada entre esse local e os lugares habitados ou as vias de comunicação.

4.4.5.2. Se se utilizar a carga detonadora com iniciação em sete pontos, os fios detonadores devem ser esticados como se descreve na nota de rodapé do ponto 4.4.1.1.4 e dispostos o mais horizontalmente possível.

4.4.5.3. Por último, remover a haste de madeira, que é substituída pelo detonador. A ignição só é realizada depois da evacuação da zona perigosa e quando os operadores estiverem abrigados.

4.4.5.4. Executar o tiro.

4.4.6. Depois do tempo de espera necessário para a dissipação dos fumos de tiro (produtos gasosos de decomposição por vezes tóxicos, por exemplo gases nitrosos), recuperam-se os diferentes cilindros de chumbo. Medir a altura desses cilindros por meio de uma craveira.

O esmagamento é expresso em percentagem da altura original de 100 mm e é registado para cada um dos cilindros de chumbo marcados. Em caso de esmagamento oblíquo dos cilindros de chumbo, registar o valor mais elevado e o mais baixo a partir dos quais se calcula a média.

4.4.7. Pode ser utilizada uma sonda para a medição contínua da velocidade de detonação; a sonda deve ser introduzida longitudinalmente no eixo do tubo ou ao longo da sua parede

4.4.8. Executar dois tiros por amostra

▼B

4.5. *Relatório de ensaio*

O relatório de ensaio deve indicar os parâmetros seguintes, para cada um dos dois tiros:

— valores realmente medidos do diâmetro externo do tubo de aço e da espessura da sua parede,

— dureza Brinell do tubo de aço,

— temperatura do tubo e da amostra no momento do tiro,

— densidade de acondicionamento (em kg/m_3) da amostra carregada no tubo de aço,

— altura de cada um dos cilindros de chumbo depois do tiro, especificando o número do cilindro a que corresponde,

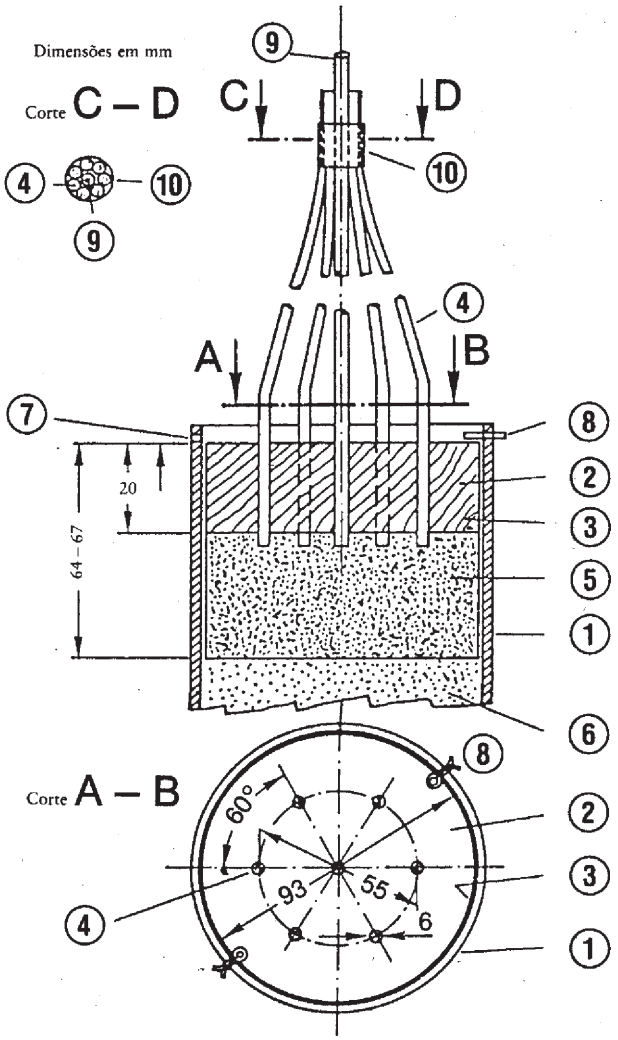
— método de iniciação utilizado para a carga detonadora.

4.5.1. Avaliação dos resultados do ensaio

O ensaio é considerado concludente e, consequentemente, a amostra é considerada conforme às exigências do Anexo III.2 se, para cada um dos dois tiros, o esmagamento de pelo menos um cilindro de chumbo for inferior a 5 %.

▼B

Carga detonadora de indicação simultânea em 7 pontos



① Tubo de aço

② Disco de madeira com sete furos

③ Cilindro de plástico ou cartão

④ Fios detonadores

⑤ Explosivo plástico

⑥ Amostra de ensaio

⑦ Furo de 4 mm de diâmetro para receber o pino fendido ⑧

⑧ Pino fendido

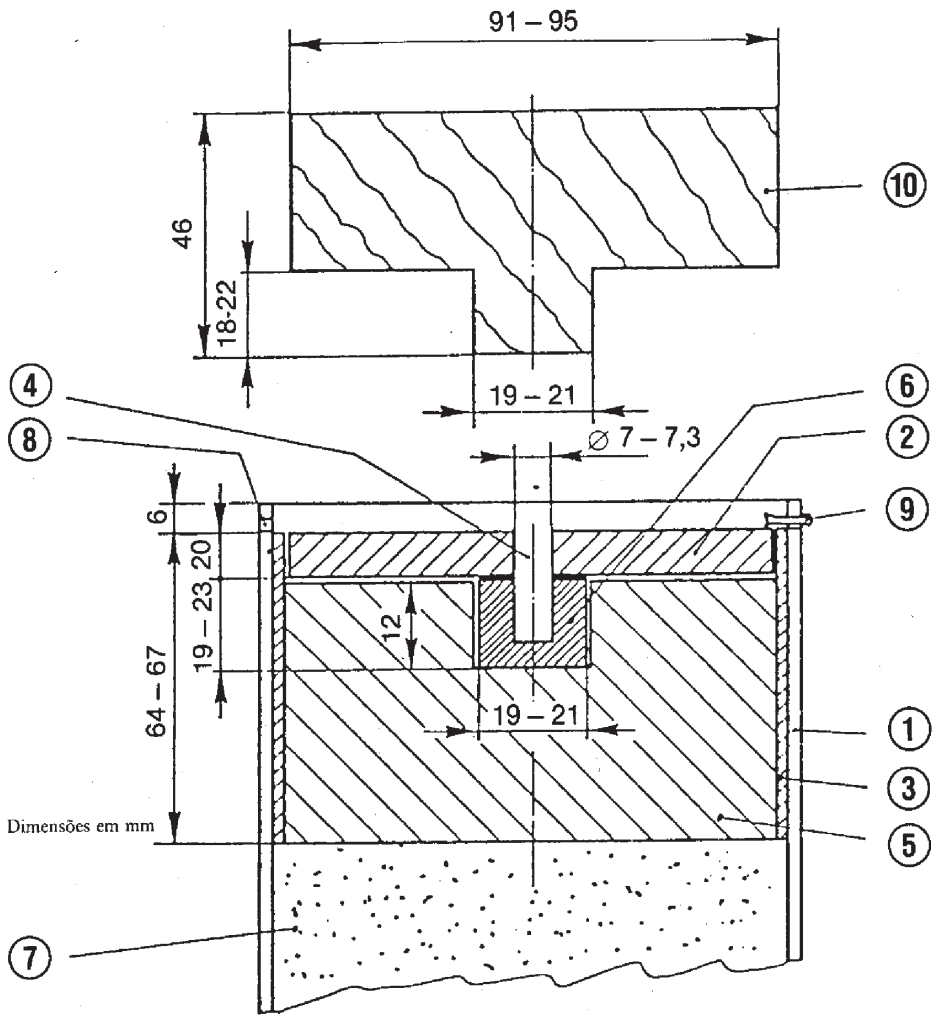
⑨ Haste de madeira rodeada de ④

⑩ Fita adesiva para a fixação de ④ em torno de ⑨

Figura 1

▼B

Carga detonadora de iniciação central



① Tubo de aço

② Disco de madeira

③ Cilindro de plástico ou cartão

④ Haste de madeira

⑤ Explosivo plástico

⑥ Comprimido explosivo

⑦ Amostra de ensaio

⑧ Furo de 4 mm diâmetro para receber o pino fendido ⑨

⑨ Pino fendido

⑩ Cunho de madeira para ⑤

Figura 2

▼B

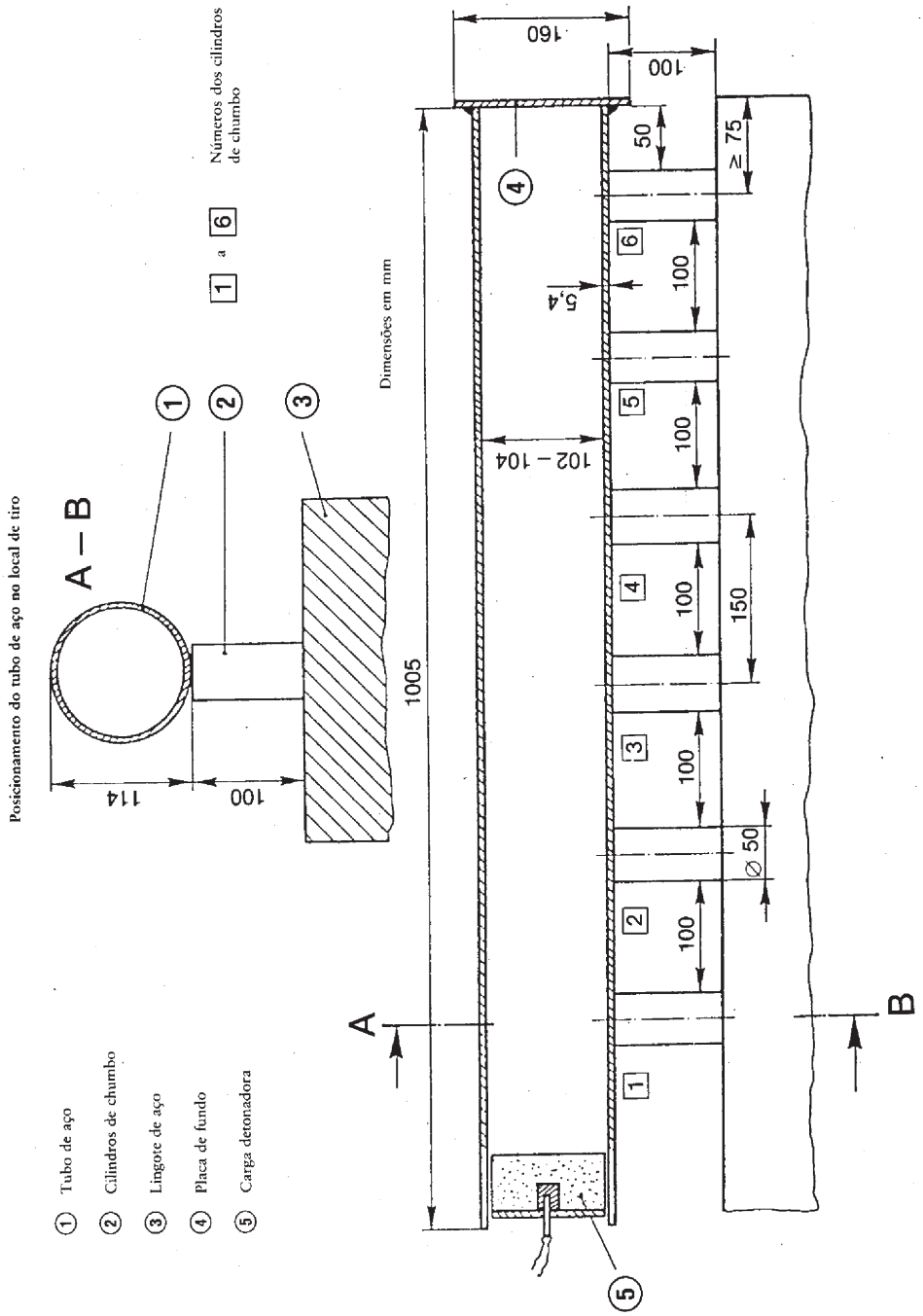

Posicionamento do tubo de aço no local de tiro
A – B
114
100
Dimensões em mm
Números dos cilindros de chumbo
1 a 6
1005
160
100
50
≥ 75
5,4
102 – 104
100
150
∅ 50
A
B
① Tubo de aço
② Cilindros de chumbo
③ Lingote de aço
④ Placa de fundo
⑤ Carga detonadora

Figura 3

▼B

ANEXO IV

MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E DE ANÁLISE

A. MÉTODO DE AMOSTRAGEM PARA O CONTROLO DOS ADUBOS

INTRODUÇÃO

Uma amostragem correcta é uma operação difícil que exige o maior cuidado. Nunca é, portanto, demasiado insistir na necessidade de obter uma amostra suficientemente representativa com vista ao controlo oficial dos adubos.

O método de amostragem que a seguir se descreve deve ser aplicado com estrito rigor por especialistas com experiência no processo de amostragem tradicional.

1. **Objectivo e âmbito de aplicação**

As amostras destinadas ao controlo oficial dos adubos, no que se refere à sua qualidade e composição, são colhidas de acordo com os métodos que a seguir se indicam. As amostras assim obtidas serão consideradas representativas dos lotes.

2. **Agentes competentes para a amostragem**

As colheitas serão feitas por agentes especializados, habilitados para o efeito pelos Estados-Membros.

3. **Definições**

Lote: quantidade de produto constituindo uma unidade e que se presume ter características uniformes.

Amostra elementar: quantidade colhida num ponto do lote.

Amostra global: conjunto de amostras elementares colhidas no mesmo lote.

Amostra reduzida: parte representativa da amostra global, obtida através da sua redução.

Amostra final: parte representativa da amostra reduzida.

4. **Aparelhos e utensílios**

4.1. Os aparelhos destinados às colheitas devem ser fabricados com materiais que não afectem as características dos produtos a colher. Estes aparelhos podem ser aprovados oficialmente pelos Estados-Membros.

4.2. *Aparelhos recomendados para a amostragem de adubos sólidos*

4.2.1. Amostragem manual

4.2.1.1. Pá de fundo plano e bordos verticais.

4.2.1.2. Sonda de fenda longa ou compartimentada. As dimensões da sonda devem ser adaptadas às características do lote (profundidade do recipiente, dimensões do saco, etc.) e ao tamanho das partículas constituintes do adubo.

4.2.2. Amostragem mecânica

Podem ser utilizados aparelhos mecânicos aprovados para amostragem dos adubos em movimentação.

4.2.3. Divisor

Podem ser utilizados aparelhos destinados a dividir a amostra em partes iguais para a recolha de amostras elementares, bem como para a preparação das amostras reduzidas e das amostras finais.

4.3. *Aparelhos recomendados para a amostragem de adubos fluidos*

4.3.1. Amostragem manual

Tubo aberto, sonda, garrafa ou outro equipamento adequado capaz de recolher amostras do lote de modo aleatório.

4.3.2. Amostragem mecânica

Podem ser utilizados aparelhos mecânicos aprovados para amostragem dos adubos fluidos em movimento.

▼B

5. **Requisitos quantitativos**

5.1. *Lote*

A dimensão do lote deve ser tal que todas as partes que o compõem possam ser amostradas.

5.2. *Amostras elementares*

5.2.1. Adubos sólidos a granel ou adubos fluidos em recipientes de mais de 100 kg

5.2.1.1. Lotes não excedendo 2,5 t:

Número mínimo de amostras elementares: sete

5.2.1.2. Lotes de mais de 2,5 t e não excedendo 80 t:

Número mínimo de amostras elementares:

$\sqrt{20 \text{ vezes o número de toneladas que constituem o lote}}$ (1)

5.2.1.3. Lotes de mais de 80 t:

Número mínimo de amostras elementares: quarenta

5.2.2. Adubos sólidos ou fluidos embalados em recipientes (= embalagens não excedendo 100 kg cada)

5.2.2.1. Embalagens de conteúdo superior a 1 kg

5.2.2.1.1. Lotes compostos por menos de cinco embalagens:

Número mínimo de embalagens a amostrar (2): todas as embalagens.

5.2.2.1.2. Lotes compostos por 5 a 16 embalagens:

Número mínimo de embalagens a amostrar (2): quatro.

5.2.2.1.3. Lotes compostos por 17 a 400 embalagens:

Número mínimo de embalagens a amostrar (2):

$\sqrt{\text{número de embalagens que compõem o lote}}$ (2)

5.2.2.1.4. Lotes compostos por mais de 400 embalagens:

Número mínimo de embalagens a amostrar (2): 20.

5.2.2.2. Embalagens de conteúdo inferior a 1 kg:

Número mínimo de embalagens a amostrar (2): quatro.

5.3. *Amostra global*

É necessária uma só amostra global por lote. A massa total das amostras elementares destinadas a constituir a amostra global não pode ser inferior às quantidades seguintes:

5.3.1. Adubos sólidos a granel ou adubos fluidos em recipientes de mais de 100 kg: 4 kg.

5.3.2. Adubos sólidos ou fluidos embalados em recipientes (= embalagens não excedendo 100 kg cada)

5.3.2.1. Embalagens de conteúdo superior a 1 kg: 4 kg

5.3.2.2. Embalagens de conteúdo inferior a 1 kg: massa do conteúdo de quatro embalagens de origem.

5.3.3. Amostras de adubo à base de nitrato de amónio para a realização dos ensaios nos termos do Anexo III.2: 75 kg

5.4. *Amostras finais*

A amostra global permitirá obter após redução, se necessário, as amostras finais. É exigida a análise de pelos menos uma amostra final. A massa da amostra destinada a análise não deve ser inferior a 500 g.

5.4.1. Adubos sólidos e fluidos

(1) Sempre que o número obtido for fraccionário, deve ser arredondado para o inteiro imediatamente superior.

(2) Para as embalagens cujo conteúdo não exceda 1 kg, o conteúdo de uma embalagem de origem constitui uma amostra elementar.

▼B

5.4.2. Amostras de adubo à base de nitrato de amónio para realização de ensaios

A amostra global permitirá obter após redução, se necessário, a amostra final para os ensaios.

5.4.2.1. Massa mínima da amostra final para os ensaios do Anexo III.1: 1 kg

5.4.2.2. Massa mínima da amostra final para os ensaios do Anexo III.2: 25 kg

6. **Instruções relativas à colheita, preparação e acondicionamento das amostras**

6.1. *Generalidades*

Colher e preparar as amostras o mais rapidamente possível, tomando as precauções necessárias para que continuem representativas do adubo. Os instrumentos e também as superfícies e os recipientes destinados a receber as amostras devem estar limpos e secos.

Se possível, no caso dos adubos fluidos, o lote deve ser homogeneizado antes da amostragem.

6.2. *Amostras elementares*

As amostras elementares devem ser colhidas ao acaso no conjunto do lote. Os seus pesos devem ser aproximadamente iguais.

6.2.1. Adubos sólidos a granel ou adubos fluidos em recipientes de mais de 100 kg

Dividir simbolicamente o lote em partes aproximadamente iguais. Escolher ao acaso um número de partes que corresponda ao número de amostras elementares previsto no ponto 5.2 e colher pelo menos uma amostra em cada uma destas partes. Quando não seja possível respeitar os requisitos do ponto 5.1 aquando da amostragem dos adubos a granel ou dos adubos fluidos em recipientes de mais de 100 kg, a amostragem deve ser efectuada quando o lote estiver a ser movimentado (carga ou descarga). Neste caso, as amostras serão colhidas nas partes simbolicamente delimitadas, escolhidas ao acaso como indicado anteriormente, quando são movimentadas.

6.2.2. Adubos sólidos ou fluidos embalados em recipientes (= embalagens não excedendo 100 kg cada)

Tendo seleccionado o número requerido de embalagens para amostragem tal como indicado no ponto 5.2, será retirada parte do conteúdo de cada embalagem. Eventualmente, colher as amostras após ter esvaziado separadamente as embalagens.

6.3. *Preparação da amostra global*

As amostras elementares devem ser misturadas para formar uma só amostra global.

6.4. *Preparação da amostra final*

O material na amostra global deve ser misturado cuidadosamente ([1]).

Reduzir, se necessário, a amostra global a, pelo menos, 2 kg (amostra reduzida), quer com o auxílio de um divisor mecânico, quer pelo método dos quartos.

Preparar, em seguida, pelo menos três amostras finais aproximadamente com o mesmo peso e conformes ao requisitos quantitativos estipulados no ponto 5.4. Introduzir em seguida cada amostra num recipiente hermético adequado. Tomar todas as precauções para evitar qualquer alteração das características da amostra.

Para os ensaios do Anexo III, secções 1 e 2, as amostras finais devem ser mantidas a uma temperatura entre 0 °C e 25 °C.

7. **Acondicionamento das amostras finais**

Selar e rotular os recipientes ou as embalagens (o rótulo deve ficar incorporado no selo) de forma que seja impossível abri-los sem deteriorar o selo.

([1]) Se necessário, esmagar os aglomerados (separando-os eventualmente da massa e reconstituindo em seguida o todo).

▼B

8. **Registo de amostragem**

Para cada colheita de amostras, deve ser estabelecido um registo que permita identificar sem ambiguidades o lote amostrado.

9. **Destino das amostras**

Para cada lote, enviar o mais rapidamente possível a um laboratório de análises habilitado para o efeito ou para um instituto de ensaio pelo menos uma amostra final, com as indicações necessárias para a análise ou para o ensaio.

B. MÉTODOS PARA A ANÁLISE DE ADUBOS

(ver índice, p. 2)

Observações gerais

Equipamento de laboratório

O material corrente de laboratório não foi especificado aquando da descrição dos métodos, salvo no que se refere à capacidade dos balões e das pipetas. De modo geral, este material deve estar bem limpo, sobretudo quando as determinações incidem sobre quantidades muito pequenas do elemento a analisar.

Ensaios de controlo

Antes de se proceder às análises é necessário controlar o bom funcionamento da aparelhagem e a execução correcta das técnicas analíticas, utilizando compostos químicos de composição bem definida (por exemplo, sulfato de amónio, fosfato monopotássico, etc.). Contudo, os resultados das análises dos adubos podem indicar uma composição química errada se a técnica analítica não for rigorosamente seguida. Por outro lado, um certo número de determinações são empíricas e relativas a produtos de composição química complexa. É por isso que, na medida em que o laboratório possa dispor de amostras de referência de composição ou especificações bem definidas, se recomenda que as mesmas sejam utilizadas.

Disposições gerais relativas aos métodos de análise dos adubos

1. Reagentes

Salvo disposições contrárias especificadas no método de análise, todos os reagentes deverão ser de pureza analítica (p.a.). Para a análise dos micronutrientes, a pureza dos reagentes deverá ser controlada por um ensaio em branco. De acordo com o resultado obtido, poderá ser necessário efectuar uma purificação suplementar.

2. Água

Nas operações de dissolução, diluição, enxaguamento ou lavagem mencionadas nos métodos de análise sem especificação da natureza dos solventes ou dos diluentes está implícita a utilização de água. Em princípio, a água deverá ser desmineralizada ou destilada. Em casos especiais, indicados no método de análise, esta água deverá ser submetida a processos específicos de purificação.

3. Equipamento de laboratório

Tendo em conta o equipamento habitual dos laboratórios de controlo, os aparelhos e utensílios descritos nos métodos de análise limitam-se a aparelhos e utensílios especiais ou àqueles que requeiram exigências específicas. Este equipamento deverá estar perfeitamente limpo, sobretudo para a determinação de quantidades reduzidas. Relativamente ao material de vidro graduado, o laboratório deverá assegurar-se do seu grau de precisão, tomando como referência as normas metrológicas apropriadas.

Método 1

Preparação da amostra para análise

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de preparação da amostra para análise, a partir da amostra final.

▼B

2. **Resumo do processo**

A preparação de uma amostra final recebida no laboratório consiste numa sequência de operações, em geral peneiração, trituração e homogeneização, a realizar de tal modo que:

— por um lado, a menor quantidade pesada prevista pelos métodos de análise seja representativa da amostra laboratorial;

— por outro, que a finura do adubo não possa ser alterada pelos métodos de preparação ao ponto de afectar sensivelmente as solubilidades nos vários reagentes de extracção.

3. **Aparelhos e utensílios**

Divisor de amostras (facultativo).

Peneiros de abertura 0,2 e 0,5 mm.

Frascos de 250 ml, rolhados.

Almofariz com pilão de porcelana ou triturador.

4. **Escolha do tratamento a efectuar**

Observação prévia

Se o produto o permitir, é necessário conservar apenas uma parte representativa da amostra final.

4.1. *Amostras finais que não devem ser trituradas*

Nitrato de cálcio, nitrato de cálcio e magnésio, nitrato de sódio, nitrato do Chile, cianamida cálcica, cianamida cálcica com nitrato, sulfato de amónio, nitratos de amónio com mais de 30 % de N, ureia, escórias de desfosforação, fosfato natural parcialmente solubilizado, fosfato dicálcico di-hidratado precipitado, fosfato desagregado, fosfato aluminocálcico, fosfato natural macio.

4.2. *Amostras finais que devem ser divididas e das quais uma parte deve ser triturada*

Trata-se dos produtos em relação aos quais se efectuam certas determinações sem trituração prévia (granulometria, por exemplo) e outras determinações após trituração. Incluem todos os adubos compostos que contêm como componente fosfatada: escórias de desfosforação, fosfato aluminocálcico, fosfato desagregado, fosfato natural macio, fosfato natural parcialmente solubilizado. Para este efeito separar, com o auxílio de um divisor ou pelo método dos quartos, duas fracções da amostra final tão idênticas quanto possível.

4.3. *Amostras finais em relação às quais todas as determinações se realizam sobre um produto triturado*

A trituração pode incidir apenas sobre uma parte representativa da amostra final. Trata-se de todos os adubos da lista que não figuram nos pontos 4.1 ou 4.2.

5. **Técnica**

A parte da amostra final referida nos pontos 4.2 e 4.3 é rapidamente peneirada num peneiro de 0,5 mm com abertura de malha. O rejeitado é triturado sumariamente de forma a obter um produto com o mínimo possível de partículas finas e é em seguida peneirado. A trituração deve ser efectuada em condições tais que não produza aquecimento significativo da matéria. Recomeçar-se-á a operação tantas vezes quanto necessário até à ausência completa de rejeitado. É necessário operar o mais rapidamente possível para evitar qualquer ganho ou perda de substâncias (água, amoníaco). A totalidade do produto triturado e peneirado é introduzida num frasco limpo e que possa ser rolhado.

Antes de se efectuar qualquer pesagem para a análise, toda a amostra dever ser homogeneizada.

6. **Casos especiais**

a) Adubos contendo várias categorias de cristais

Neste caso ocorre frequentemente separação. É, portanto, absolutamente essencial triturar e fazer passar a amostra pelo peneiro de 0,2 mm com abertura de malha. Exemplo: misturas de fosfato de amónio com nitrato de potássio. Para estes produtos recomenda-se a trituração de toda a amostra final.

▼B

b) Resíduo dificilmente triturável e que não contém elementos fertilizantes

Pesar o resíduo e ter em conta a sua massa no cálculo do resultado final.

c) Produtos que se decompõem pelo calor

A trituração deve ser feita de maneira a evitar aquecimento. É preferível, neste caso, utilizar um almofariz. Por exemplo: adubos compostos contendo cianamida cálcica e ureia.

d) Produtos anormalmente húmidos ou tornados pastosos pela trituração

Para assegurar uma certa homogeneidade, escolher-se-á o peneiro de abertura mínima compatível com uma destruição dos aglomerados à mão ou com o pilão. Pode ser este o caso de misturas em que certos constituintes contenham água de cristalização.

Métodos 2

Azoto

Método 2.1

Determinação do azoto amoniacal

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto amoniacal.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos azotados, incluindo os adubos compostos, em que o azoto se encontra exclusivamente na forma de sais de amónio ou de sais de amónio juntamente com nitratos.

Não se aplica aos adubos que contêm ureia, cianamida ou outros compostos orgânicos azotados.

3. **Resumo do processo**

Libertação do amoníaco por meio de um excesso de hidróxido de sódio; destilação e fixação do amoníaco libertado num determinado volume de ácido sulfúrico padronizado e titulação do excesso de ácido por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de HCl (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2.	Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l	para a variante a.
4.3.	Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l	
4.4.	Ácido sulfúrico: 0,2 mol/l	para a variante b (ver nota 2).
4.5.	Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,2 mol/l	
4.6.	Ácido sulfúrico: 0,5 mol/l	para a variante c (ver nota 2).
4.7.	Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,5 mol/l	

▼B

4.8. Hidróxido de sódio, isento de amoníaco, contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml).

4.9. *Soluções de indicadores*

4.9.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) desta solução de indicador.

4.9.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer a 100 ml com água e filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.10. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.11. Sulfato de amónio pró-análise

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. *Aparelho de destilação constituído por um balão de capacidade adequada com fundo redondo, ligado a um refrigerante por meio de uma ampola de segurança.*

Nota 1

Os diferentes tipos de aparelhagem aprovados e aconselhados para esta determinação figuram em anexo com todas as suas características de construção nas figuras 1, 2, 3 e 4.

5.2. Pipetas de 10, 20, 25, 50, 100 e 200 ml

5.3. Um balão graduado de 500 ml

5.4. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica analítica**

7.1. *Preparação da solução*

Efectuar sobre a amostra um ensaio de solubilidade em água à temperatura ambiente e na proporção de 2 % (m/v). Pesar em seguida com a aproximação de 0,001 g — segundo as indicações do quadro 1 — uma quantidade de 5 ou 7 ou 10 g de amostra preparada e introduzi-la num balão graduado de 500 ml. Conforme o resultado do ensaio proceder como se segue:

a) Produtos completamente solúveis em água

Adicionar no balão a quantidade de água suficiente para dissolver a amostra; agitar e, após dissolução completa, perfazer o volume e homogeneizar.

b) Produtos não completamente solúveis em água

Adicionar no balão 50 ml de água e depois 20 ml de ácido clorídrico (4.1). Agitar e deixar repousar até cessar o desenvolvimento do dióxido de carbono. Juntar 400 ml de água e agitar com o agitador rotativo (5.4) durante meia hora. Perfazer o volume com água, homogeneizar e filtrar sobre um filtro seco para um recipiente seco.

7.2. *Análise da solução*

Conforme a variante escolhida, colocar no recipiente onde se recolhe o destilado a quantidade de solução-padrão de ácido sulfúrico indicada no quadro 1. Adicionar a quantidade adequada do indicador escolhido (4.9.1 ou 4.9.2) e, se necessário, água para obter um volume de pelo menos 50 ml. A extremidade da alonga ligada à saída do refrigerante deve encontrar-se abaixo da superfície da solução.

▼B

Com o auxílio de uma pipeta de precisão, tomar, de acordo com as modalidades do quadro, uma alíquota [1] da solução límpida e introduzi-la no balão de destilação do aparelho. Adicionar água suficiente para obter um volume total de cerca de 350 ml e alguns grânulos de pedra-pomes para regularizar a ebulição.

Montar o aparelho de destilação e, tomando precauções para impedir qualquer perda de amoníaco, adicionar ao conteúdo do balão de destilação 10 ml da solução concentrada de hidróxido de sódio (4.8) ou 20 ml do reagente no caso de se terem adicionado 20 ml de ácido clorídrico (4.1) para a dissolução da amostra para análise. Aquecer progressivamente o balão, evitando uma ebulição demasiado violenta. Logo que a ebulição comece, destilar à velocidade de cerca de 100 ml em 10 a 15 minutos, devendo o volume total do destilado ser de cerca de 250 ml [2]. Quando já não for de recear nenhuma perda de amoníaco, baixar o recipiente onde se recolhe o destilado de forma a que a extremidade do refrigerante fique acima da superfície do líquido.

Verificar, por meio de um reagente apropriado, se o destilado que passa já não contém amoníaco. Lavar a extremidade do condensador com um pouco de água e titular o excesso de ácido com a solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio indicada para a variante adoptada (ver nota 2).

Nota 2

Podem usar-se na titulação de retorno soluções-padrão de título diferente, com a condição de os volumes utilizados na titulação não ultrapassarem 40 a 45 ml.

7.3. *Ensaio em branco*

Fazer um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar as análises, controlar o bom funcionamento do aparelho e a aplicação correcta da técnica utilizando uma alíquota de uma solução recentemente preparada de sulfato de amónio (4.11) contendo a quantidade máxima de azoto prescrita para a variante escolhida.

8. **Expressão do resultado**

Exprimir o resultado analítico em percentagem de azoto amoniacal no adubo tal como foi recebido para análise.

9. **Anexos**

Tendo em conta a nota 1 do ponto 5.1 «Aparelhos e utensílios», atenda-se às figuras 1, 2, 3 e 4 para as características de construção dos diferentes tipos de aparelhagem empregados neste documento.

Quadro 1

Determinação do azoto amoniacal e do azoto amoniacal e nítrico dos adubos

Quadro da pesagem, da diluição e do cálculo a efectuar para cada uma das variantes a, b, e c do método

Variante a

Quantidade máxima aproximada de azoto a destilar: 50 mg.

Ácido sulfúrico 0,1 mol/l a colocar no recipiente de recolha do destilado: 50 ml.

[1] A quantidade de azoto amoniacal contida na parte alíquota tomada de acordo com o quadro 1 será cerca de:
— 0,05 para a variante a.
— 0,10 para a variante b.
— 0,20 g para a variante c.

[2] O refrigerante deve ser regulado de maneira a que seja assegurado um caudal contínuo de água de condensação. A destilação deve realizar-se em 30 a 40 minutos.

▼B

Titulação de retorno com NaOH ou KOH 0,1 mol/l.

Teor declarado (% N)	Quantidade a pesar (g)	Diluição (ml)	Solução da amostra a destilar (ml)	Expressão do resultado (a) [% N = (50 − A) F]
0-5	10	500	50	(50 − A) × 0,14
5-10	10	500	25	(50 − A) × 0,28
10-15	7	500	25	(50 − A) × 0,40
15-20	5	500	25	(50 − A) × 0,56
20-40	7	500	10	(50 − A) × 1,00

(a) Para a fórmula de expressão do resultado:
- — 50 ou 35 = ml de solução-padrão de ácido sulfúrico a colocar no recipiente de recolha;
- — A = ml de hidróxido de sódio ou de potássio utilizados para a titulação de retorno;
- — F = factor que engloba a quantidade pesada, a diluição, a parte alíquota da solução da amostra a destilar e o equivalente volumétrico.

Variante b

Quantidade máxima aproximada de azoto a destilar: 100 mg.

Ácido sulfúrico 0,2 mol/l a colocar no recipiente de recolha do destilado: 50 ml.

Titulação de retorno com NaOH ou KOH 0,2 mol/l.

Teor declarado (% N)	Quantidade a pesar (g)	Diluição (ml)	Solução da amostra a destilar (ml)	Expressão do resultado (a) [% N = (50 − A) F]
0-5	10	500	100	(50 − A) × 0,14
5-10	10	500	50	(50 − A) × 0,28
10-15	7	500	50	(50 − A) × 0,40
15-20	5	500	50	(50 − A) × 0,56
20-40	7	500	20	(50 − A) × 1,00

(a) Para a fórmula de expressão do resultado:
- — 50 ou 35 = ml de solução-padrão de ácido sulfúrico a colocar no recipiente de recolha;
- — A = ml de hidróxido de sódio ou de potássio utilizados para a titulação de retorno;
- — F = factor que engloba a quantidade pesada, a diluição, a parte alíquota da solução da amostra a destilar e o equivalente volumétrico.

Variante c

Quantidade máxima aproximada de azoto a destilar: 200 mg.

Ácido sulfúrico 0,5 mol/l a colocar no recipiente de recolha do destilado: 35 ml.

Titulação de retorno com NaOH ou KOH 0,5 mol/l.

Teor declarado (% N)	Quantidade a pesar (g)	Diluição (ml)	Solução da amostra a destilar (ml)	Expressão do resultado (a) [% N = (35 − A) F]
0-5	10	500	200	(35 − A) × 0,175
5-10	10	500	100	(35 − A) × 0,350
10-15	7	500	100	(35 − A) × 0,500

▼B

Teor declarado (% N)	Quantidade a pesar (g)	Diluição (ml)	Solução da amostra a destilar (ml)	Expressão do resultado (a) [% N = (35 − A) F]
15-20	5	500	100	(35 − A) × 0,700
20-40	5	500	50	(35 − A) × 1,400

(a) Para a fórmula de expressão do resultado:

— 50 ou 35 = ml de solução-padrão de ácido sulfúrico a colocar no recipiente de recolha;

— A = ml de hidróxido de sódio ou de potássio utilizados para a titulação de retorno;

— F = factor que engloba a quantidade pesada, a diluição, a parte alíquota da solução da amostra a destilar e o equivalente volumétrico.

▼B

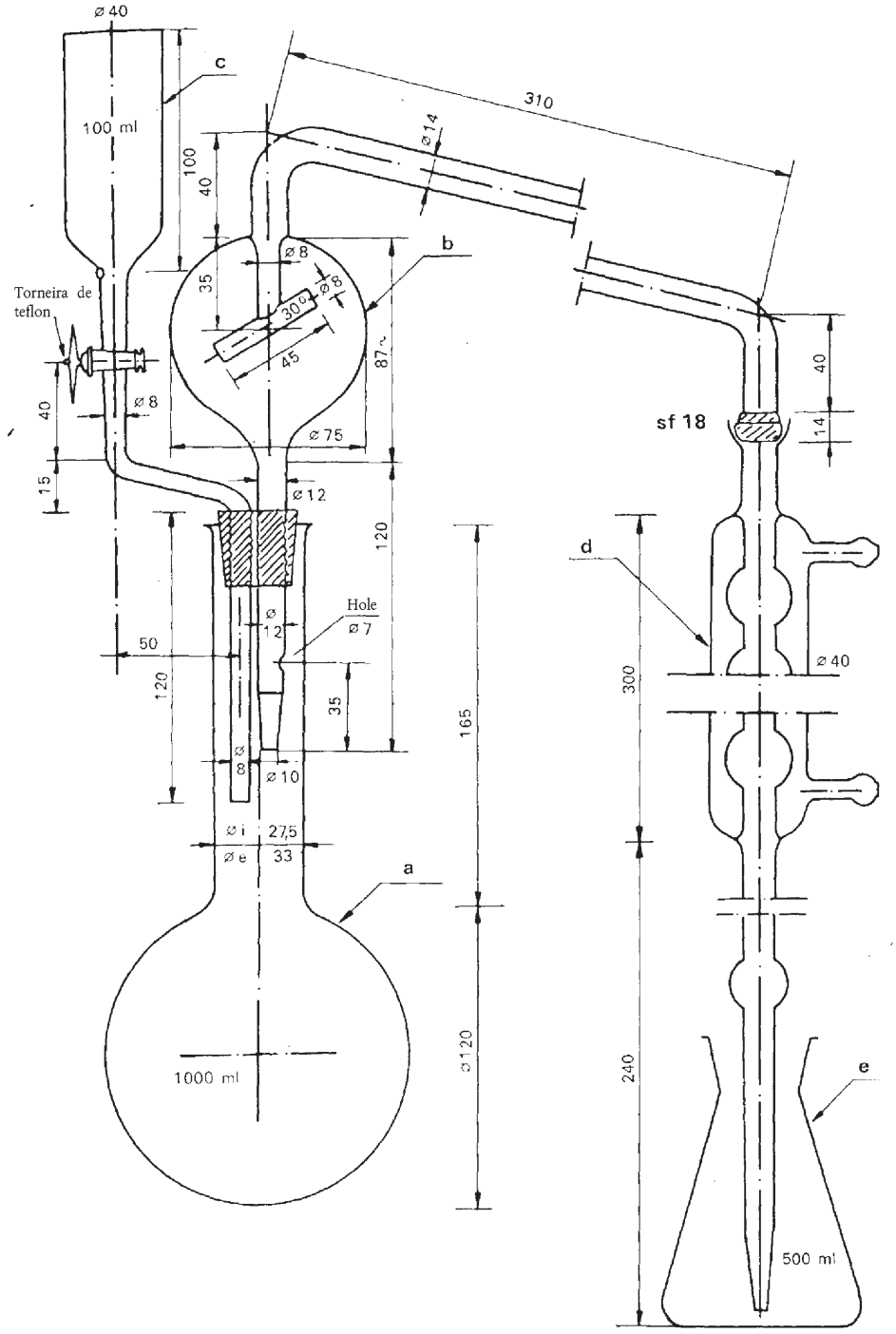

ø 40
c
100 ml
100
40
310
ø 14
b
ø 8
35
ø 8
30°
45
87~
Torneira de teflon
40
ø 8
ø 75
15
ø 12
120
Hole
ø 7
ø 12
50
120
35
ø 8
ø 10
ø i
27,5
ø e
33
a
1000 ml
165
ø 120
sf 18
40
14
d
300
ø 40
240
e
500 ml

Figura 1

▼B

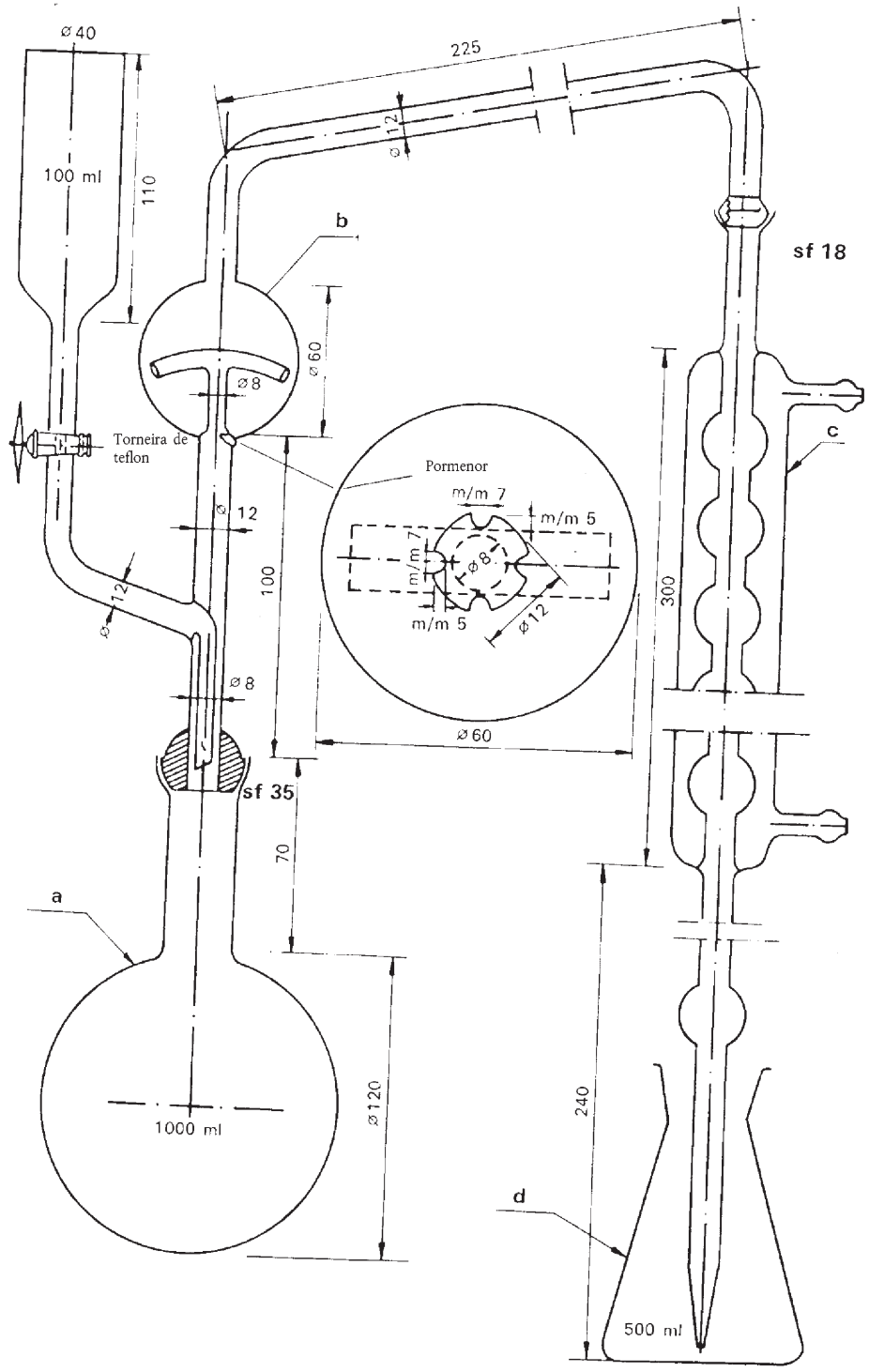

ø 40
100 ml
110
225
12
ø
b
sf 18
ø 60
ø 8
Torneira de teflon
Pormenor
m/m 7
m/m 5
ø 8
m/m 7
m/m 5
ø 12
ø 12
ø 12
100
300
c
ø 8
ø 60
sf 35
70
a
1000 ml
ø 120
240
d
500 ml

Figura 2

▼B

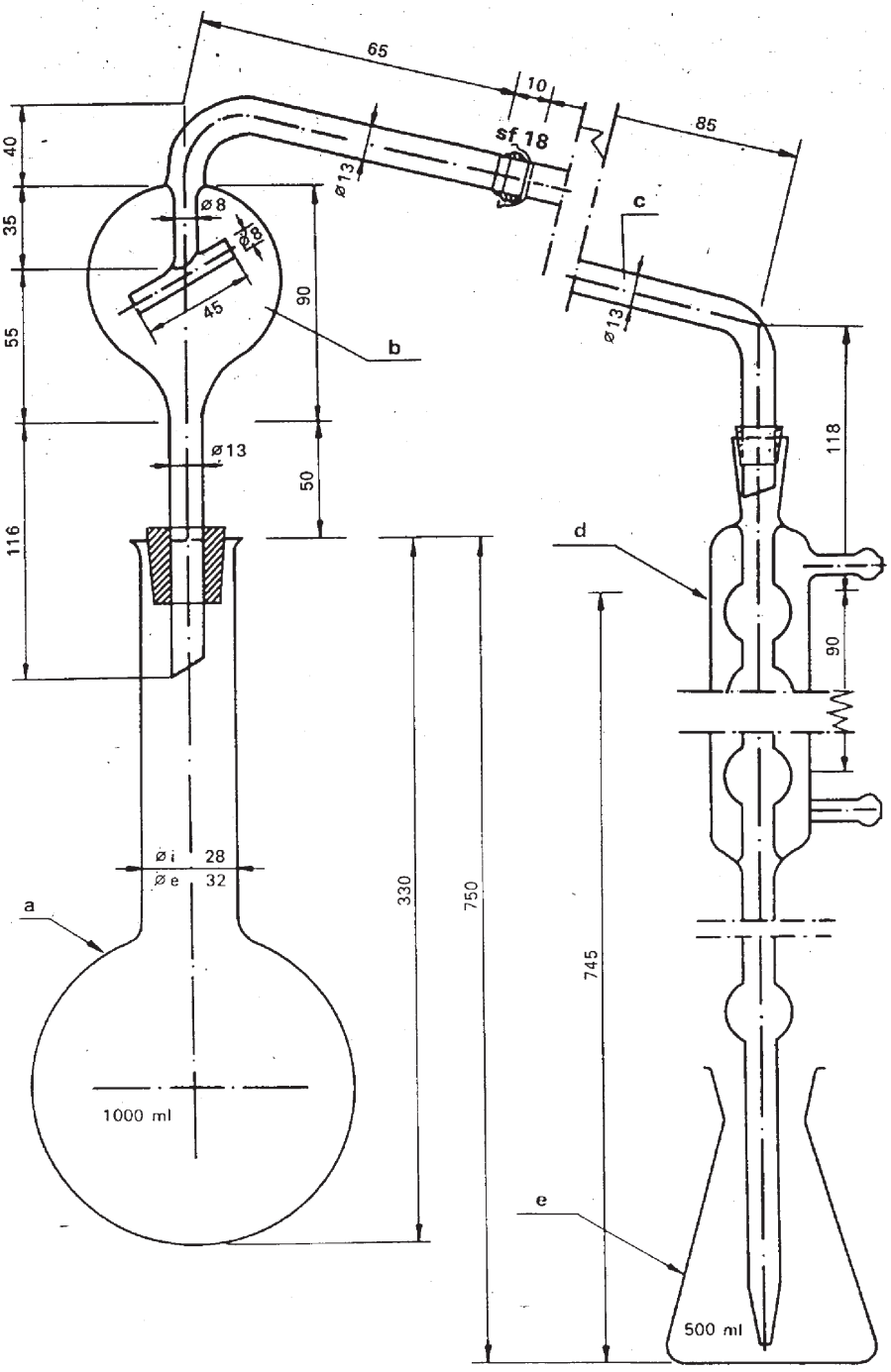

65
10
85
sf 18
ø13
c
ø8
ø8
45
90
b
ø13
40
35
55
116
ø13
50
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
1000 ml
e
500 ml

Figura 3

▼B

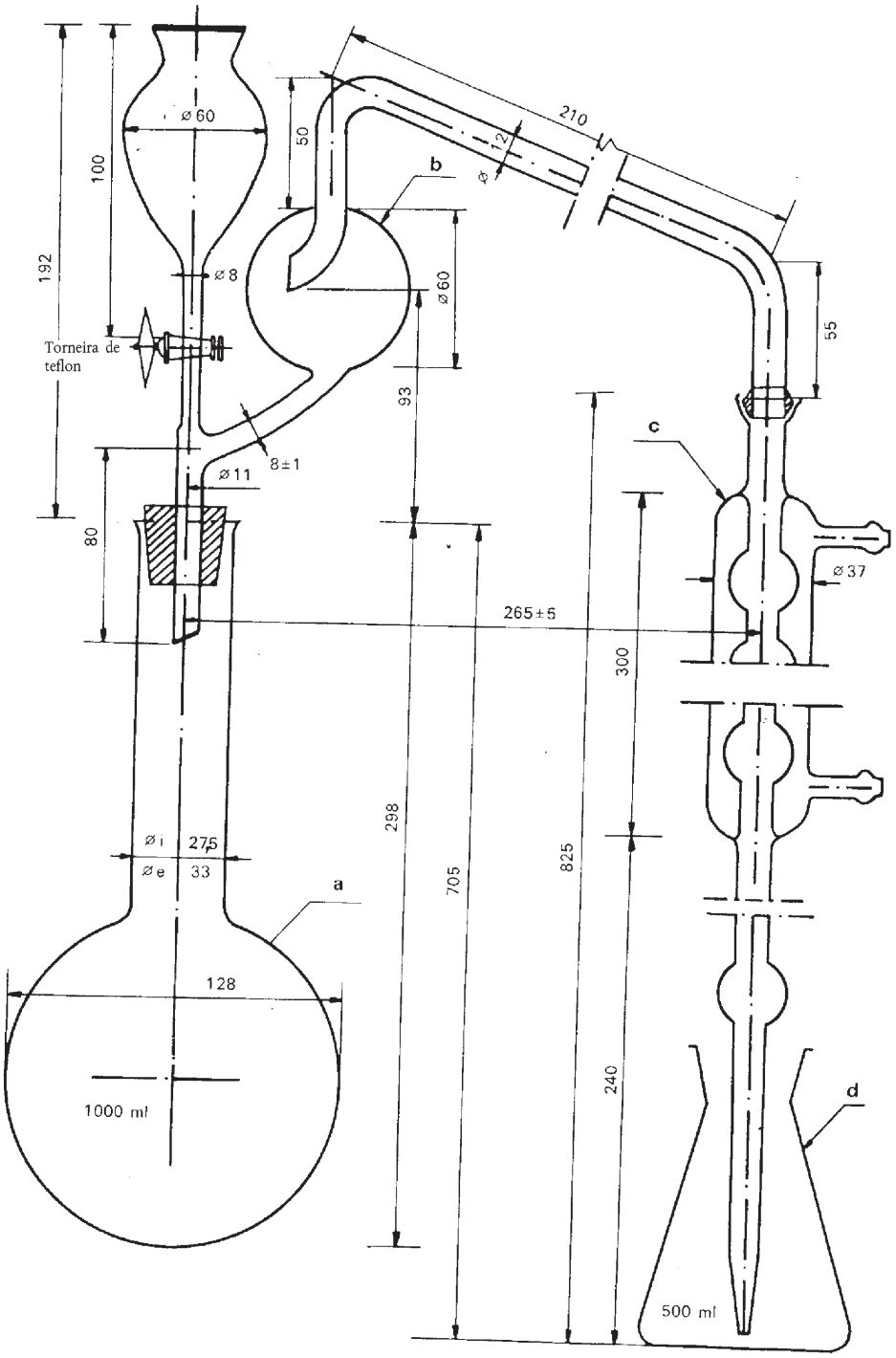

ø 60
100
192
50
210
12
b
ø 8
ø 60
55
Torneira de teflon
93
c
8±1
ø 11
80
ø 37
265±5
300
298
ø i 27,5
ø e 33
a
705
825
128
1000 ml
240
d
500 ml

Figura 4

▼B

Legendas das figuras 1, 2, 3 e 4

Figura 1

a) Balão de 1 000 ml de fundo redondo e colo longo.

b) Tubo de destilação com ampola de segurança, ligado ao refrigerante por uma junta esférica n.º 18 (esta junta esférica para a ligação ao refrigerante pode ser substituída por uma ligação apropriada de borracha).

c) Funil com torneira de teflon para a introdução do hidróxido de sódio (a torneira pode igualmente ser substituída por uma ligação de borracha provida de uma pinça).

d) Refrigerante de seis bolas com junta esférica (n.º 18) à entrada e ligado à saída a uma alonga de vidro por meio de uma pequena ligação de borracha (quando a ligação ao tubo de alimentação se fizer por meio de um tubo de borracha, a junta esférica poder substituída por uma rolha de borracha adequada).

e) Balão de 500 ml para recolha do destilado.

A aparelhagem é de vidro borossilicatado.

Figura 2

a) Balão de 1 000 ml de fundo redondo e colo curto provido de uma junta esférica (n.º 35).

b) Tubo de destilação com uma ampola de segurança, provido de uma junta esférica (n.º 35) à entrada e de uma junta esférica (n.º 18) à saída, ligado lateralmente a um funil com torneira de teflon para a introdução do hidróxido de sódio.

c) Refrigerante de seis bolas com uma junta esférica (n.º 18) à entrada e ligado à saída a uma alonga de vidro por meio de uma pequena ligação de borracha.

d) Balão de 500 ml para recolha do destilado.

A aparelhagem é de vidro borossilicatado.

Figura 3

a) Balão de 1 000 ml ou de 750 ml de fundo redondo e colo longo, alargando no bordo.

b) Tubo de destilação com uma ampola de segurança e uma junta esférica (n.º 18) à saída.

c) Tubo em cotovelo com uma junta esférica (n.º 18) à entrada e extremidade em bisel à saída (a ligação ao tubo de destilação pode ser feita por um tubo de borracha em vez de uma junta esférica).

d) Refrigerante de seis bolas ligado à saída a uma alonga de vidro por meio de uma pequena ligação de borracha.

e) Balão de 500 ml para recolha do destilado.

A aparelhagem é de vidro borossilicatado.

Figura 4

a) Balão de 1 000 ml de fundo redondo e colo longo, alargando no bordo.

b) Tubo de destilação com uma ampola de segurança e uma junta esférica (n.º 18) à saída, ligado lateralmente a um funil com torneira de teflon para a introdução do hidróxido de sódio (em substituição da junta esférica pode utilizar-se uma rolha de borracha adequada; a torneira pode igualmente ser substituída por uma ligação de borracha provida de uma pinça apropriada).

c) Refrigerante de seis bolas com junta esférica (n.º 18) à entrada e ligado à saída a uma alonga de vidro por meio de uma ligação de borracha (quando a ligação ao tubo de alimentação se fizer por meio de um tubo de borracha, a junta esférica poder substituída por uma rolha de borracha adequada).

d) Balão de 500 ml para recolha do destilado.

A aparelhagem é de vidro borossilicatado.

▼B

Método 2.2

Determinação do azoto nítrico e amoniacal

Método 2.2.1

Determinação do azoto nítrico e amoniacal segundo Ulsch

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação de azoto nítrico e amoniacal, com redução, segundo Ulsch.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável a todos os adubos azotados incluindo os adubos compostos em que o azoto se encontra exclusivamente na forma nítrica ou nas formas amoniacal e nítrica.

3. **Resumo do processo**

Redução dos nitratos e dos nitritos a amoníaco por meio de ferro metálico em meio ácido. Libertação do amoníaco formado por adição de um excesso de hidróxido de sódio: destilação do amoníaco e sua fixação num volume conhecido de uma solução-padrão de ácido sulfúrico. Titulação do excesso de ácido sulfúrico por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de HCl (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.3. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l

4.4. Solução de ácido sulfúrico contendo cerca de 30 % de H_2SO_4 (m/v), isenta de amoníaco

4.5. Ferro em pó reduzido pelo hidrogénio (a quantidade prescrita de ferro deve poder reduzir pelo menos 0,05 g de azoto nítrico)

4.6. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), isenta de amoníaco

4.7. *Soluções de indicadores*

4.7.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas).

4.7.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer a 100 ml com água e filtrar se necessário.

Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.8. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.9. Nitrato de sódio pró-análise

5. **Aparelhos e utensílios**

Ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal».

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1 «Preparação da amostra».

▼B

7. **Técnica analítica**

7.1. *Preparação da solução*

Ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal».

7.2. *Técnica*

Colocar no recipiente de recolha do destilado a quantidade exacta de 50 ml de ácido sulfúrico padrão indicada no quadro 1 do método 2.1 (variante a) e seguidamente adicionar a quantidade apropriada da solução do indicador escolhido (4.7.1 ou 4.7.2). A extremidade da alonga ligada à saída do refrigerante deve encontrar-se abaixo da superfície do ácido-padrão contido no recipiente de recolha do destilado.

Por meio de uma pipeta de precisão, transferir uma parte alíquota da solução límpida indicada no quadro 1 do método 2.1 (variante a) e introduzi-la no balão de destilação do aparelho. Juntar 350 ml de água, 20 ml da solução de ácido sulfúrico a 30 % (4.4), agitar e adicionar 5 g de ferro reduzido (4.5). Lavar o colo do balão com alguns ml de água e inserir no mesmo um pequeno funil com haste longa. Aquecer em banho-maria em ebulição durante uma hora e lavar em seguida com alguns ml de água a haste do funil.

Tomando todas as precauções para impedir qualquer perda de amoníaco, adicionar ao conteúdo do balão de destilação 50 ml da solução concentrada de hidróxido de sódio (4.6) ou 60 ml da mesma solução no caso de se ter utilizado 20 ml de ácido clorídrico (1 + 1) (4.1) para dissolver a amostra. Montar o aparelho de destilação. Destilar em seguida o amoníaco de acordo com as indicações do método 2.1.

7.3. *Ensaio em branco*

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota de uma solução recentemente preparada de nitrato de sódio (4.9) contendo 0,045 a 0,050 g de azoto.

8. **Expressão do resultado**

Exprimir o resultado analítico em percentagem de azoto nítrico ou de azoto amoniacal e nítrico contida no adubo tal como foi recebido para análise.

Método 2.2.2

Determinação do azoto nítrico e amoniacal segundo Arnd

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto nítrico e amoniacal, com redução, segundo Arnd (alterado para cada uma das variantes a, b e c).

2. **Âmbito de aplicação**

Ver método 2.2.1.

3. **Resumo do processo**

Redução dos nitratos e dos nitritos a amoníaco numa solução aquosa neutra, por meio de uma liga metálica composta de 60 % de Cu e de 40 % de Mg (liga de Arnd) na presença de cloreto de magnésio.

Destilação do amoníaco e sua fixação num volume conhecido de solução-padrão de ácido sulfúrico. Titulação do excesso de ácido por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de HCl (d = 1,18) com 1 volume de água.

▼B

4.2. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.3. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l } para a variante a.

4.4. Ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.5. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,2 mol/l } para a variante b (ver nota 2, método 2.1).

4.6. Ácido sulfúrico: 0,5 mol/l

4.7. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,5 mol/l } para a variante c (ver nota 2, método 2.1).

4.8. Solução de hidróxido de sódio: aproximadamente 2 mol/l

4.9. Liga de Arnd pró-análise: triturada de modo a passar por um peneiro com aberturas de malha inferiores a 1 mm^2

4.10. *Solução de cloreto de magnésio a 20 %*

Introduzir 200 g de cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) num balão de um litro de fundo plano e dissolvê-los em cerca de 600 a 700 ml de água. Para impedir a formação de espuma, juntar 15 g de sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Após a dissolução, adicionar 2 g de óxido de magnésio e alguns grânulos de pedra-pomes e concentrar a suspensão a 200 ml por ebulição, expulsando assim os eventuais vestígios de amoníaco presentes nos reagentes. Depois de arrefecer, completar a 1 litro e filtrar.

4.11. *Soluções de indicadores*

4.11.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas).

4.11.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer a 100 ml com água e filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.11.3. Solução de indicador de vermelho Congo

Dissolver 3 g de vermelho Congo em 1 litro de água quente e filtrar se necessário, após arrefecimento. Este indicador pode ser utilizado, em vez dos dois anteriormente descritos, na neutralização dos extractos ácidos antes da destilação, utilizando 0,5 ml por 100 ml de líquido a neutralizar.

4.12. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.13. Nitrato de sódio pró-análise

5. **Aparelhos e utensílios**

Ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal».

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica analítica**

7.1. *Preparação da solução para análise*

Ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal».

7.2. *Análise da solução*

Conforme a variante escolhida, colocar no recipiente de recolha do destilado a quantidade exacta de solução-padrão de ácido sulfúrico

▼B

indicada no quadro 1 do método 2.1. Adicionar a quantidade adequada do indicador escolhido (4.11.1 ou 4.11.2) e, por fim, água suficiente para obter um volume de pelo menos 50 ml. A extremidade da alonga ligada à saída do refrigerante deve encontrar-se abaixo da superfície da solução.

Por meio de uma pipeta de precisão tomar, de acordo com o quadro 1, uma alíquota da solução límpida. Colocá-la no balão de destilação.

Adicionar água suficiente para obter um volume total de cerca de 350 ml (ver nota 1), 10 g da liga de Arnd (4.9), 50 ml de solução de cloreto de magnésio (4.10) e alguns fragmentos de pedra-pomes (4.12). Ligar rapidamente o balão ao aparelho de destilação. Aquecer suavemente durante cerca de 30 minutos. Em seguida aumentar o aquecimento e destilar o amoníaco. Prolongar a destilação durante cerca de 1 hora. Depois deste tempo, o resíduo no balão deve ter adquirido uma consistência xaroposa. Quando a destilação terminar, titular a quantidade de ácido em excesso no recipiente de recolha do destilado, de acordo com as indicações do método 2.1.

Nota 1

Quando a solução de amostra for ácida [adição dos 20 ml de HCl (1 + 1) (4.1) para dissolver a amostra] neutralizar-se-á a alíquota tomada para análise da seguinte maneira: colocar no balão de destilação, contendo a alíquota tomada, cerca de 250 ml de água, a quantidade necessária de um dos indicadores (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) e agitar cuidadosamente.

Neutralizar com a solução de hidróxido de sódio 2 mol/l (4.8) a acidificar novamente com uma gota de ácido clorídrico (1 + 1) (4.1). Proceder em seguida como se indicou no ponto 7.2 (segundo parágrafo).

7.3. *Ensaio em branco*

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma solução recentemente preparada de nitrato de sódio (4.13) contendo 0,050 a 0,150 g de azoto nítrico conforme a variante escolhida.

8. **Expressão do resultado**

Ver método 2.2.1.

Método 2.2.3

Determinação do azoto nítrico e amoniacal segundo Devarda

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto nítrico e amoniacal, com redução, segundo Devarda (alterado para cada uma das variantes a, b e c).

2. **Âmbito de aplicação**

Ver método 2.2.1.

3. **Resumo do processo**

Redução dos nitratos e dos nitritos a amoníaco em solução fortemente alcalina, por meio de uma liga metálica constituída por 45 % de Al, 5 % de Zn e 50 % de Cu (liga de Devarda). Destilação do amoníaco e sua fixação num volume conhecido de solução-padrão de ácido sulfúrico; titulação do excesso de ácido sulfúrico por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de HCl (d = 1,18) com 1 volume de água.

▼B

4.2. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.3. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l } para a variante a.

4.4. Ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.5. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,2 mol/l } para a variante b (ver nota 2, método 2.1).

4.6. Ácido sulfúrico: 0,5 mol/l

4.7. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,5 mol/l } para a variante c (ver nota 2, método 2.1).

4.8. *Liga de Devarda pró-análise*

Triturada de modo a que entre 90 e 100 % passe por um peneiro com aberturas de malha inferiores a 0,25 mm^2 e que entre 50 e 75 % passe por um peneiro de aberturas de malha inferiores a 0,075 mm^2.

Aconselha-se o acondicionamento em frascos de 100 g no máximo.

4.9. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), isenta de amoníaco

4.10. *Soluções de indicadores*

4.10.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas).

4.10.2. Indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer a 100 ml com água e filtrar se necessário.

Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.11. Etanol a 95-96 %

4.12. Nitrato de sódio pró-análise

5. **Aparelhos e utensílios**

Ver método 2.1.

5.1. Aparelho de destilação consistindo num balão de fundo redondo de capacidade conveniente, ligado a um refrigerante por meio de um tubo de destilação com uma ampola de segurança e provido ainda no recipiente de recolha do destilado de um borbulhador para evitar eventuais perdas de amoníaco.

O tipo de aparelho aprovado para esta determinação, com todas as características de construção, é reproduzido na figura 5.

5.2. Pipetas de 10, 20, 25, 50, 100 e 200 ml

5.3. Um balão graduado de 500 ml

5.4. Agitador rotativo (35 a 40 rotações por minuto).

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução para análise*

Ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal».

7.2. *Análise da solução*

A quantidade de azoto nítrico presente na alíquota da solução não pode ultrapassar a quantidade máxima indicada no quadro 1.

▼B

Conforme a variante escolhida, colocar no recipiente de recolha do destilado uma quantidade medida rigorosamente de solução-padrão de ácido sulfúrico tal como indicado no quadro 1. Adicionar a quantidade adequada do indicador escolhido (4.10.1 ou 4.10.2) e, por fim, água suficiente para obter um volume de 50 ml. A extremidade da alonga ligada à saída do refrigerante deve encontrar-se abaixo da superfície da solução. Encher o borbulhador com água destilada.

Por meio de uma pipeta de precisão, tomar uma das alíquotas indicadas no quadro 1 do método 2.1. Colocá-la no balão de destilação.

Adicionar água no balão de destilação para obter um volume de 250--300 ml, 5 ml de etanol (4.11) e 4 g de liga de Devarda (4.8). (Ver nota 2).

Tomando as precauções necessárias para evitar qualquer perda de amoníaco, adicionar no balão cerca de 30 ml da solução de hidróxido de sódio a 30 % (4.9) e por fim, no caso de amostras solúveis em ácido, uma quantidade suplementar suficiente para neutralizar a quantidade de ácido clorídrico (4.1) presente na parte alíquota tomada para análise. Ligar o balão de destilação ao aparelho e assegurar-se da estanqueidade das ligações. Agitar o balão com precaução para homogeneizar o conteúdo.

Aquecer suavemente de forma a que a libertação de hidrogénio diminua sensivelmente ao fim de cerca de meia hora e o líquido entre em ebulição. Aumentar o calor para que pelo menos 200 ml de líquido destilem em cerca de 30 minutos (não ultrapassar 45 minutos de destilação).

Terminada a destilação, separar do aparelho o recipiente com o destilado, lavar cuidadosamente a alonga e o borbulhador, recolhendo o líquido no recipiente de titulação. Titular seguidamente o excesso de ácido segundo o procedimento descrito no método 2.1.

Nota 2

Em presença de sais de cálcio tais como o nitrato de cálcio e o nitrato de amónio com calcário convém juntar antes da destilação, por cada grama de amostra presente na alíquota, 0,700 g de fosfato de sódio ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) para impedir a formação de $Ca(OH)_2$.

7.3. *Ensaio em branco*

Fazer um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota de uma solução recentemente preparada de nitrato de sódio (4.12) que contenha, segundo a variante escolhida, 0,050 a 0,150 g de azoto nítrico.

8. **Expressão do resultado**

Ver método 2.2.1.

▼B

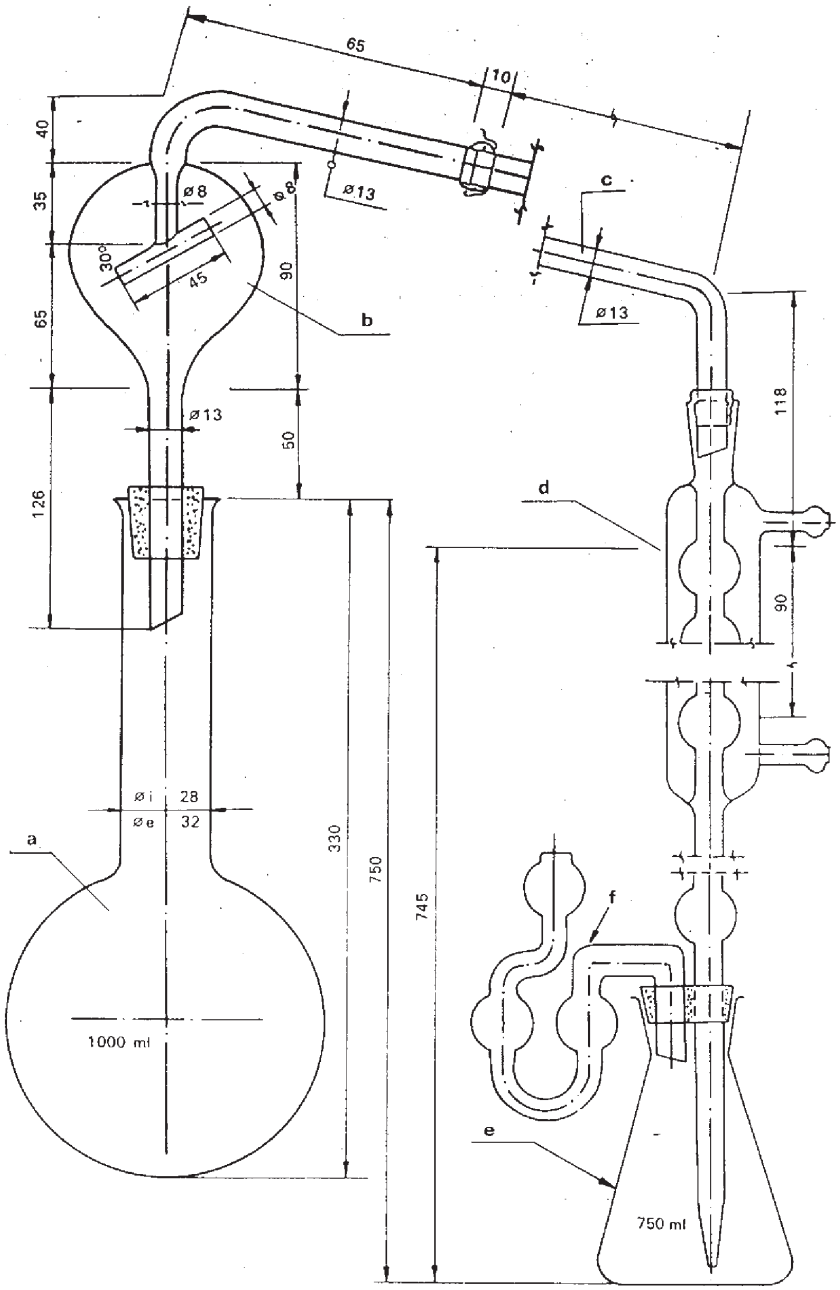


Figura 5

Legenda da figura 5

a) Balão de 750 ml (1 000 ml) de fundo redondo e colo longo, alargando no bordo.

b) Tubo de destilação com ampola de segurança e uma junta esférica n.º 18 à saída.

c) Tubo em cotovelo com uma junta esférica n.º 18 à entrada e extremidade em bisel à saída (em substituição da junta esférica pode utilizar-se uma ligação apropriada de borracha).

d) Refrigerante de seis bolas com uma alonga montada sobre uma rolha de borracha que segura igualmente um borbulhador.

e) Balão de 750 ml para recolha do destilado.

f) Borbulhador para impedir perdas de amoníaco.

A aparelhagem é de vidro borossilicatado.

▼B

Método 2.3

Determinação do azoto total

Método 2.3.1

Determinação do azoto total na cianamida cálcica isenta de nitratos

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto total na cianamida cálcica isenta de nitratos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente à cianamida cálcica isenta de nitratos.

3. **Resumo do processo**

Após digestão pelo método de Kjeldahl, o azoto amoniacal formado é libertado pelo hidróxido de sódio, recolhido e doseado numa solução-padrão de ácido sulfúrico.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido sulfúrico diluído (d_{20} = 1,54 g/ml): 1 volume de ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Sulfato de potássio pró-análise

4.3. Óxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g para cada dosagem ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre penta-hidratado, ou seja 0,95 a 1,25 por dosagem

4.4. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), isenta de amoníaco

4.5. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.6. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l

} para a variante a (ver método 2.1).

4.7. Ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.8. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,2 mol/l

} para a variante b (ver nota 2, método 2.1).

4.9. Ácido sulfúrico: 0,5 mol/l

4.10. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,5 mol/l

} para a variante c (ver nota 2, método 2.1).

4.11. *Soluções de indicadores*

4.11.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas).

4.11.2. Indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 % e completar a 100 ml com água. Filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.12. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.13. Tiocianato de potássio pró-análise

▼B

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Aparelho de destilação, ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal»

5.2. Balão de Kjeldahl de capacidade conveniente e colo longo

5.3. Pipetas de 50, 100 e 200 ml

5.4. Balão graduado de 250 ml

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução para análise*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 1 g de amostra e introduzi-lo no balão de Kjeldahl. Adicionar 50 ml de ácido sulfúrico diluído (4.1), 10 a 15 g de sulfato de potássio (4.2) e o catalisador previsto (4.3). Aquecer suavemente para expulsar a água, manter em ebulição moderada durante duas horas, deixar arrefecer e diluir com 100 a 150 ml de água. Deixar arrefecer novamente, transferir quantitativamente a suspensão para um balão graduado de 250 ml, perfazer o volume com água, agitar e filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco.

7.2. *Análise da solução*

Tomar com uma pipeta, conforme a variante escolhida (ver método 2.1) 50, 100 ou 200 ml da solução assim obtida. Destilar o amoníaco tal como descrito no método 2.1, adicionando uma quantidade suficiente de solução de NaOH (4.4) de forma a obter um forte excesso.

7.3. *Ensaio em branco*

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota de uma solução-padrão de tiocianato de potássio (4.13), correspondendo mais ou menos à concentração em azoto na amostra.

8. **Expressão do resultado**

Exprimir o resultado em percentagem de azoto (N) contido no adubo tal como recebido para análise.

Variante a: % N = (50 − A) × 0,7

Variante b: % N = (50 − A) × 0,7

Variante c: % N = (35 − A) × 0,875

Método 2.3.2

Determinação do azoto total na cianamida cálcica contendo nitratos

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto total na cianamida cálcica com nitratos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se à cianamida cálcica contendo nitratos.

3. **Resumo do processo**

A aplicação directa do método de Kjeldahl não pode usar-se nas cianamidas cálcicas com nitratos. Por este motivo, o azoto nítrico é reduzido a amoniacal por meio de ferro metálico e de cloreto estanoso, antes da digestão pelo método de Kjeldahl.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml)

▼B

4.2. Ferro em pó reduzido pelo hidrogénio

4.3. Sulfato de potássio, pró-análise, finamente pulverizado

4.4. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.5. Solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l

} para a variante a (ver método 2.1).

4.6. Ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.7. Solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,2 mol/l

} para a variante b (ver nota 2, método 2.1).

4.8. Ácido sulfúrico: 0,5 mol/l

4.9. Solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,5 mol/l

} para a variante c (ver nota 2, método 2.1).

4.10. *Soluções de indicadores*

4.10.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) desta solução de indicador.

4.10.2. Indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %, completar a 100 ml com água e filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.11. *Solução de cloreto estanoso*

Dissolver 120 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ em 400 ml de ácido clorídrico concentrado (d_{20} = 1,18 g/ml) e perfazer a 1 litro com água. A solução deve ser completamente límpida e preparada imediatamente antes da sua utilização. É indispensável verificar o poder redutor do cloreto estanoso.

Nota

Dissolver 0,5 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ em 2 ml de ácido clorídrico concentrado (d_{20} = 1,18 g/ml) e perfazer a 50 ml com água. Juntar em seguida 5 g de sal de la Rochelle (tartarato de sódio e potássio) e uma quantidade suficiente de bicarbonato de sódio pró-análise para que a solução tenha uma reacção alcalina ao papel de tornesol.

Titular por meio de uma solução de iodo 0,1 mol/l em presença de uma solução de amido como indicador.

1 ml de solução de iodo 0,1 mol/l corresponde a 0,01128 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Pelo menos 80 % do estanho total presente na solução assim preparada deve encontrar-se na forma bivalente. Para a titulação devem utilizar-se pelo menos 35 ml de solução de iodo 0,1 mol/l.

4.12. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), isenta de amoníaco

4.13. *Solução-padrão nítrico-amoniacal*

Pesar 2,5 g de nitrato de potássio pró-análise e 10,16 g de sulfato de amónio pró-análise e colocá-los num balão graduado de 250 ml. Dissolver com água e ajustar a 250 ml. 1 ml desta solução contém 0,01 g de azoto.

4.14. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

5. **Aparelhos e utensílios**

Ver método 2.3.1.

▼B

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 1 g de amostra e introduzi-lo no balão de Kjeldahl. Juntar 0,5 g de ferro em pó (4.2) e 50 ml de solução de cloreto estanoso (4.11), agitar e deixar em repouso durante meia hora. Durante o período de repouso agitar de novo após 10 e 20 minutos. Adicionar em seguida 10 g de sulfato de potássio (4.3) e 30 ml de ácido sulfúrico (4.1). Levar à ebulição e prosseguir o ataque durante uma hora até ao aparecimento de fumos brancos. Deixar arrefecer e diluir com 100 a 150 ml de água. Transferir quantitativamente a suspensão para um balão graduado de 250 ml, deixar arrefecer, perfazer o volume com água, agitar e filtrar sobre um filtro seco, para um recipiente seco. Em vez de transferir em seguida a suspensão para aplicar as variantes a, b ou c utilizadas no método 2.1, é possível igualmente destilar directamente o azoto amoniacal desta solução, após a adição de suficiente hidróxido de sódio para assegurar um grande excesso (4.12).

7.2. *Análise da solução*

Transferir, com o auxílio de uma pipeta, de acordo com a variante a, b ou c utilizada no método 2.1, 50, 100 ou 200 ml da solução assim obtida. Destilar segundo o processo descrito no método 2.1, tendo o cuidado de juntar no balão de destilação solução suficiente de hidróxido de sódio (4.12) para assegurar um grande excesso.

7.3. *Ensaio em branco*

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma solução-padrão contendo quantidades de azoto amoniacal e nítrico comparáveis às quantidades de azoto cianamídico e nítrico contidos na cianamida cálcica com nitratos.

Para este efeito colocar no balão de Kjeldahl 20 ml da solução-padrão (4.13).

Efectuar a análise de acordo com a técnica indicada nos pontos 7.1 e 7.2.

8. **Expressão do resultado**

O resultado da análise deve ser expresso em percentagem de azoto total (N) presente no adubo tal como foi recebido para análise.

Variante a: % N = (50 − A) × 0,7

Variante b: % N = (50 − A) × 0,7

Variante c: % N = (35 − A) × 0,875

Método 2.3.3

Determinação do azoto total na ureia

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto total na ureia.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se apenas aos adubos com ureia isentos de nitratos.

3. **Resumo do processo**

Por ebulição em presença do ácido sulfúrico, a ureia é transformada quantitativamente em amoníaco. O amoníaco assim obtido é destilado em meio alcalino e recolhido num excesso de solução-padrão de ácido sulfúrico. O excesso de ácido é titulado por meio de uma solução-padrão alcalina.

▼B

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido sulfúrico concentrado (d_{20} = 1,84 g/ml).

4.2. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), isenta de amoníaco

4.3. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.4. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l } para a variante a (ver método 2.1).

4.5. Ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.6. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,2 mol/l } para a variante b (ver nota 2, método 2.1).

4.7. Ácido sulfúrico: 0,5 mol/l

4.8. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,5 mol/l } para a variante c (ver nota 2, método 2.1).

4.9. *Soluções de indicadores*

4.9.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas).

4.9.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 % e completar a 100 ml com água. Filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.10. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.11. Ureia pró-análise

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Aparelho de destilação, ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal»

5.2. Um balão graduado de 500 ml

5.3. Pipetas de 25, 50 e 100 ml

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 2,5 g da amostra, introduzi-los num balão de Kjeldahl de 300 ml e humedecê-los com 20 ml de água. Juntar, agitando, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Introduzir no colo do balão um funil de vidro de haste longa para evitar as projecções eventuais. Aquecer, de início moderadamente, e em seguida aumentar o aquecimento até ao aparecimento de fumos brancos (30 a 40 minutos).

Deixar arrefecer e diluir com 100 a 150 ml de água. Transferir quantitativamente o líquido para um balão volumétrico de 500 ml, desprezando o insolúvel eventual. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Completar o volume com água, homogeneizar e, se necessário, filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco.

▼B

7.2. *Análise da solução*

Por meio de uma pipeta de precisão, transferir 25, 50 ou 100 ml da solução assim obtida para o balão de destilação, conforme a variante escolhida (ver método 2.1). Destilar o amoníaco de acordo com o descrito no método 2.1, adicionando uma quantidade suficiente de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml) (4.2) ao balão de destilação de forma a obter um forte excesso.

7.3. *Ensaio em branco*

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota de uma solução recentemente preparada de ureia (4.11).

8. **Expressão do resultado**

Exprimir o resultado em percentagem de azoto (N) contido no adubo tal como recebido para análise.

Variante a: % N = (50 − A) × 1,12

Variante b: % N = (50 − A) × 1,12

Variante c: % N = (35 − A) × 1,40

Método 2.4

Determinação do azoto cianamídico

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto cianamídico.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se à cianamida cálcica e à cianamida cálcica com nitratos.

3. **Resumo do processo**

O azoto de cianamida é precipitado como complexo de prata e doseado no precipitado segundo o método de Kjeldahl.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de qualquer composto azotado.

4.1. Ácido acético glacial

4.2. Solução de hidróxido de amónio contendo 10 %, em massa, de amoníaco (d_{20} = 0,96 g/ml)

4.3. *Solução amoniacal de prata segundo Tollens*

Misturar 500 ml de solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) a 10 % com 500 ml de hidróxido de amónio a 10 % (4.2).

Não expor desnecessariamente à luz, ao calor e ao ar. A solução conserva-se geralmente durante anos. Desde que a solução se mantenha límpida, o reagente é de boa qualidade.

4.4. Ácido sulfúrico concentrado (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.5. Sulfato de potássio pró-análise

4.6. Óxido de cobre (CuO), de 0,3 a 0,4 g por dosagem, ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre penta-hidratado, de 0,95 a 1,25 g por dosagem.

4.7. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), isenta de amoníaco

4.8. Ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.9. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio: 0,1 mol/l

▼B

4.10. *Soluções de indicadores*

4.10.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas).

4.10.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 % perfazer a 100 ml com água. Filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.11. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.12. Tiocianato de potássio pró-análise

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Aparelho de destilação, ver método 2.1 «Determinação do azoto amoniacal»

5.2. Balão graduado de 500 ml (por exemplo, balão de Stohmann)

5.3. Balão de Kjeldahl de capacidade conveniente e de colo longo (300 ou 500 ml)

5.4. Pipeta de 50 ml

5.5. Agitador rotativo regulado para 35 a 40 rotações por minuto

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Medida de segurança*

Sempre que se emprega uma solução amoniacal de prata, é absolutamente indispensável usar óculos de protecção. Se se formar uma fina membrana à superfície do líquido, pode produzir-se uma explosão ao agitar, sendo necessário o máximo cuidado.

7.2. *Preparação da solução para análise*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 2,5 g da amostra e colocá-los num pequeno almofariz de vidro; triturar por três vezes com água e decantar o líquido após cada trituração para um balão graduado de Stohmann de 500 ml. Transferir quantitativamente a amostra para o balão de Stohmann e lavar com água o almofariz, o pilão e o funil. Adicionar água no balão até obter um volume de cerca de 400 ml. Adicionar 15 ml de ácido acético (4.1). Agitar no agitador rotativo (5.5) durante duas horas.

Completar a 500 ml com água, homogeneizar e filtrar.

A análise deve ser realizada o mais rapidamente possível.

7.3. *Análise da solução*

Transferir 50 ml do filtrado para um copo de 250 ml.

Alcalinizar ligeiramente com a solução de hidróxido de amónio (4.2) e juntar 30 ml de nitrato de prata amoniacal quente (4.3), para precipitar o complexo, de cor amarela, de prata e cianamida.

Deixar em repouso até ao dia seguinte; filtrar e lavar o precipitado com água fria até que esteja completamente isento de amoníaco.

Colocar o filtro e o precipitado ainda húmidos num balão de Kjeldahl, adicionar 10 a 15 g de sulfato de potássio (4.5), o catalisador (4.6) na dose prevista e seguidamente 50 ml de água e 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.4).

Aquecer lentamente o balão, agitando levemente até que o conteúdo entre em ebulição. Aumentar o aquecimento e manter em ebulição até que o conteúdo do balão fique incolor ou verde-pálido.

▼B

Prolongar a ebulição durante 1 hora e deixar arrefecer.

Transferir quantitativamente o líquido do balão de Kjeldahl para o balão de destilação, juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.11) e perfazer com água até obter um volume total de aproximadamente 350 ml. Homogeneizar e deixar arrefecer.

Destilar o amoníaco segundo o método 2.1, variante a, adicionando uma quantidade suficiente de solução de NaOH (4.7) para assegurar a presença de um forte excesso.

7.4. *Ensaio em branco*

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.5. *Ensaio de controlo*

Antes de efectuar a análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota, correspondente a 0,05 g de azoto, de uma solução-padrão de tiocianato de potássio (4.12).

8. **Expressão do resultado**

Exprimir os resultados em percentagem de azoto cianamídico contido no adubo, tal como recebido para análise.

$$\% N = (50 - A) \times 0{,}56.$$

Método 2.5

Determinação espectrofotométrica do biureto na ureia

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do biureto na ureia.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente à ureia.

3. **Resumo do processo**

Em meio alcalino, na presença de tartarato de sódio e potássio, o biureto forma com o cobre bivalente um complexo cúprico violeta. A absorvância da solução é medida num comprimento de onda de cerca de 546 nm (nanómetros).

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de amoníaco; a qualidade da água é particularmente importante para esta determinação.

4.1. Metanol

4.2. Solução de ácido sulfúrico, aproximadamente 0,1 mol/l

4.3. Solução de hidróxido de sódio, aproximadamente 0,1 mol/l

4.4. *Solução alcalina de tartarato de sódio e potássio*

Num balão graduado de 1 litro, dissolver 40 g de hidróxido de sódio em 500 ml de água e deixar arrefecer. Juntar 50 g de tartarato de sódio e potássio ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Perfazer o volume a 1 litro. Deixar em repouso 24 horas, antes de utilizar.

4.5. *Solução de sulfato de cobre*

Num balão graduado de 1 l, dissolver 15 g de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) em 500 ml de água. Perfazer o volume a 1 litro.

4.6. *Solução-padrão de biureto recentemente preparada*

Num balão graduado de 250 ml, dissolver 0,250 g de biureto puro ([1]) em água e ajustar a 250 ml. 1 ml desta solução contém 0,001 g de biureto.

([1]) O biureto pode ser purificado previamente por lavagem com uma solução amoniacal a 10 %, depois com acetona e por secagem sob vácuo.

▼B

4.7. *Solução de indicador*

Num balão graduado de 100 ml, dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %, completar a 100 ml com água. Filtrar se permanecerem algumas fracções insolúveis.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Espectrómetro ou fotómetro com filtros, de sensibilidade e precisão suficientes, permitindo medidas reprodutíveis a pelo menos 0,5 % T ([1]).

5.2. Balões graduados de 100, 250 e 1 000 ml

5.3. Pipetas graduadas de 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml ou bureta de 25 ml graduada a 0,05 ml

5.4. Copo de 250 ml

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da curva de calibração*

Transferir alíquotas de 0, 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml de solução-padrão de biureto (4.6) para uma série de sete balões graduados de 100 ml. Completar os volumes com água para perfazer cerca de 50 ml, juntar uma gota do indicador (4.7) e neutralizar, se necessário, com ácido sulfúrico 0,1 mol/l (4.2). Adicionar, agitando, 20 ml da solução alcalina de tartarato (4.4) e, em seguida, 20 ml da solução de sulfato de cobre (4.5).

Nota

Estas soluções devem ser adicionadas medindo-as por meio de duas buretas de precisão ou melhor ainda por meio de pipetas.

Completar a 100 ml com água destilada, homogeneizar e deixar em repouso 15 minutos a 30 ± 2 °C.

Tomando a solução-padrão de biureto «0» como referência, medir a absorvância de cada solução a um comprimento de onda de cerca de 546 nm, utilizando células de espessura apropriada.

Traçar a curva de calibração utilizando as absorvâncias como ordenadas e as quantidades correspondentes de biureto, em miligramas, como abcissas.

7.2. *Preparação da solução para ensaio*

Pesar, com a aproximação de 0,001 g, 10 g da amostra preparada; dissolver num balão graduado de 250 ml em cerca de 150 ml de água e perfazer o volume. Filtrar se necessário.

Observação 1

Se a amostra para análise contiver mais de 0,015 g de azoto amoniacal, dissolvê-la num copo de 250 ml com 50 ml de metanol (4.1). Reduzir por evaporação até um volume de 25 ml. Transferir quantitativamente para um balão graduado de 250 ml. Perfazer o volume com água. Filtrar, se necessário, através de um filtro de pregas seco para um recipiente seco.

Observação 2

Eliminação da opalescência: no caso de presença de uma substância coloidal, pode haver dificuldade na filtração. A solução destinada à análise é então preparada da seguinte forma: dissolver a amostra para análise em 150 ml de água, juntar 2 ml de ácido clorídrico 1 mol/l e filtrar a solução sobre dois filtros simples de textura apertada para um balão graduado de 250 ml. Lavar os filtros com água e perfazer o volume. Prosseguir a operação de acordo com o procedimento descrito ao ponto 7.3 «Determinação».

7.3. *Determinação*

Conforme o teor presumido de biureto, tomar da solução indicada no ponto 7.2, por meio de uma pipeta, 25 ou 50 ml e introduzir esta quantidade num balão graduado de 100 ml. Neutralizar, se necessário, com um reagente 0,1 mol/l (4.2 ou 4.3), conforme o caso, utilizando o

([1]) Ver ponto 9 «Anexo».

▼B

vermelho de metilo como indicador e adicionar, com a mesma precisão que para o estabelecimento da curva de calibração, 20 ml da solução alcalina de tartarato de sódio e potássio (4.4) e 20 ml da solução de cobre (4.5). Perfazer o volume, homogeneizar e deixar em repouso 15 minutos a 30 (±) 2 °C.

Efectuar as medições fotométricas e calcular a quantidade de biureto presente na ureia.

8. **Expressão do resultado**

$$\% \text{ biureto} = \frac{C \times 2{,}5}{V}$$

em que:

C é a massa, em mg, do biureto lido sobre a curva de calibração,

V é o volume da alíquota.

9. **Anexo**

Sendo «Jo» a intensidade de um feixe de raios monocromáticos (comprimento de onda determinado), antes da sua passagem através de um corpo transparente e sendo «J» a intensidade desse feixe após a passagem, entende-se por:

— factor de transmissão: $T = \frac{J}{J_o}$

— opacidade: $O = \frac{J_o}{J}$

— absorvância:$E = \log O$

— absorvância por unidade de percurso óptico: $k = \frac{E}{s}$

— coeficiente de absorvância específica: $K = \frac{E}{C \times S}$

em que:

s = espessura da camada em cm;

c = concentração em mg/litro;

k = factor específico para cada substância na lei de Lambert-Beer.

Método 2.6

Determinação das diferentes formas de de azoto na mesma amostra

Método 2.6.1

Determinação das diferentes formas de azoto na mesma amostra nos adubos que contêm azoto sob as formas nítrica, amoniacal, ureica e cianamídica

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do azoto sob diferentes formas na presença umas das outras.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a qualquer adubo previsto no Anexo I que contenha azoto sob diferentes formas.

3. **Resumo do processo**

3.1. *Azoto total solúvel e insolúvel*

De acordo com a lista de adubos-tipo (Anexo I), esta determinação limita-se aos produtos que contêm cianamida cálcica.

3.1.1. Na ausência de nitratos, a amostra para ensaio é mineralizada por digestão directa pelo método de Kjeldahl

3.1.2. Na presença de nitratos, a amostra para ensaio é mineralizada por digestão pelo método de Kjeldahl, após redução por meio de ferro metálico e cloreto estanoso

Em ambos os casos, o amoníaco é determinado segundo o método 2.1.

▼B

Nota

Se a análise revelar um teor de azoto insolúvel superior a 0,5 % concluir-se-á que o adubo contém outras formas de azoto insolúvel não compreendidas na lista do Anexo I.

3.2. *Formas de azoto solúvel*

A partir de uma mesma solução da amostra, determina-se a partir de diferentes alíquotas:

3.2.1. azoto total solúvel:

3.2.1.1. na ausência de nitratos, por digestão directa pelo método de Kjeldahl,

3.2.1.2. na presença de nitratos, por digestão pelo método de Kjeldahl sobre uma alíquota proveniente da solução, após redução, segundo Ulsch, sendo o amoníaco determinado nos dois casos pelo método 2.1;

3.2.2. azoto total solúvel, à excepção do azoto nítrico, por digestão pelo método de Kjeldahl após eliminação do azoto nítrico pelo sulfato ferroso em meio ácido, sendo o amoníaco determinado conforme o método 2.1;

3.2.3. azoto nítrico por diferença:

3.2.3.1. na ausência de cianamida cálcica, entre os pontos 3.2.1.2 e 3.2.2 ou entre o azoto total solúvel (3.2.1.2) e a soma do azoto amoniacal e do azoto orgânico ureico (3.2.4 + 3.2.5),

3.2.3.2. na presença de cianamida cálcica, entre os pontos 3.2.1.2 e 3.2.2 ou entre os pontos 3.2.1.2 e a soma dos pontos 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;

3.2.4. azoto amoniacal:

3.2.4.1. somente na presença de azoto amoniacal e amoniacal mais nítrico, por aplicação do método 1,

3.2.4.2. na presença de azoto ureico e/ou cianamídico, por destilação a frio após ligeira alcalinização, sendo o amoníaco recolhido numa solução-padrão de ácido sulfúrico e determinada segundo o método 2.1;

3.2.5. azoto ureico:

3.2.5.1. por transformação, por meio de urease, em amoníaco que se titula por meio de uma solução-padrão de ácido clorídrico,

ou

3.2.5.2. por gravimetria com xantidrol: o biureto co-precipitado pode ser assimilado ao azoto ureico sem grande erro, sendo o seu teor geralmente fraco em valor absoluto nos adubos compostos,

ou

3.2.5.3. por diferença de acordo com o quadro seguinte:

Caso	Azoto nítrico	Azoto amoniacal	Azoto cianamídico	Diferença
1	Ausente	Presente	Presente	(3.2.1.1) − (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	Presente	Presente	Presente	(3.2.2) − (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	Ausente	Presente	Ausente	(3.2.1.1) − (3.2.4.2)
4	Presente	Presente	Ausente	(3.2.2) − (3.2.4.2)

3.2.6. o azoto cianamídico, por precipitação como composto de prata, sendo o azoto doseado no precipitado pelo método de Kjeldahl

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Sulfato de potássio pró-análise

4.2. Ferro em pó, reduzido pelo hidrogénio (a quantidade prescrita de ferro deve poder reduzir pelo menos 50 mg de azoto nítrico)

4.3. Tiocianato de potássio pró-análise

4.4. Nitrato de potássio pró-análise

▼B

4.5. Sulfato de amónio pró-análise

4.6. Ureia pró-análise

4.7. Ácido sulfúrico diluído 1 : 1 em volume: 1 volume de ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml) com 1 volume de água

4.8. Solução-padrão de ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.9. Solução concentrada de hidróxido de sódio. Solução aquosa a cerca de 30 % (m/v) de NaOH, isenta de amoníaco

4.10. Solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio: 0,2 mol/l, isenta de carbonatos

4.11. *Solução de cloreto estanoso*

Dissolver 120 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ em 400 ml de ácido clorídrico concentrado (d_{20} = 1,18 g/ml) e perfazer a 1 litro com água. A solução deve ser perfeitamente límpida e preparada imediatamente antes do seu emprego.

Nota

É indispensável verificar o poder redutor do cloreto estanoso: dissolver 0,5 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ em 2 ml de ácido clorídrico concentrado (d_{20} = 1,18 g/ml) e perfazer a 50 ml com água. Juntar em seguida 5 g de sal de la Rochelle (tartarato de sódio e potássio) e depois uma quantidade suficiente de bicarbonato de sódio para que a solução tenha uma reacção alcalina ao papel de tornesol.

Titular com uma solução de iodo 0,1 mol/l em presença duma solução de amido como indicador.

1 ml da solução de iodo 0,1 mol/l corresponde a 0,01128 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Pelo menos 80 % do estanho total presente na solução assim preparada deve encontrar-se na forma bivalente. Assim, para a titulação, devem utilizar-se pelo menos 35 ml de solução de iodo 0,1 mol/l.

4.12. Ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.13. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água

4.14. Ácido acético: 96-100 %

4.15. Solução de ácido sulfúrico contendo cerca de 30 % de H_2SO_4 (m/v)

4.16. Sulfato ferroso cristalino $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

4.17. Solução-padrão de ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.18. Álcool octílico

4.19. Solução saturada de carbonato de potássio

4.20. Solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio isenta de carbonatos: 0,1 mol/l

4.21. Solução saturada de hidróxido de bário

4.22. Solução de carbonato de sódio a 10 % (m/v)

4.23. Ácido clorídrico: 2 mol/l

4.24. Solução-padrão de ácido clorídrico: 0,1 mol/l

4.25. *Solução de urease*

Pôr em suspensão 0,5 g de urease activa em 100 ml de água destilada. Por meio de ácido clorídrico 0,1 mol/l (4.24), ajustar o pH a 5,4 medido com o medidor de pH.

4.26. *Xantidrol*

Solução a 5 % em etanol ou em metanol (4.31) (não utilizar produtos que dêem origem a uma grande quantidade de matéria insolúvel). A solução conserva-se três meses em frasco bem rolhado ao abrigo da luz.

4.27. Óxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por dosagem ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre penta-hidratado de 0,95 a 1,25 g por dosagem

4.28. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

▼B

4.29. *Soluções de indicadores*

4.29.1. Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) desta solução de indicador.

4.29.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer a 100 ml com água e filtrar se necessário. Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.

4.30. *Papéis indicadores*

Tornesol, azul de bromotimol (ou outros papéis sensíveis ao pH de 6 a 8).

4.31. Etanol ou metanol: solução a 95 %

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. *Aparelho de destilação*

Ver método 2.1.

5.2. *Aparelho para a dosagem do azoto amoniacal de acordo com a técnica analítica descrita no ponto 7.2.5.3 (ver figura 6)*

O aparelho é constituído por um recipiente esmerilado de forma especial, provido de um colo lateral obturável, dum tubo de ligação com ampola de segurança e de um tubo perpendicular que serve para a introdução de ar. Os tubos podem ser ligados ao recipiente por meio de uma simples rolha de borracha perfurada. É importante dar uma forma especial à parte terminal dos tubos de entrada de ar, devendo as bolhas gasosas ser perfeitamente distribuídas nas soluções contidas no recipiente e no recipiente de absorção. O melhor dispositivo é constituído por pequenas peças em forma de cogumelo com diâmetro exterior de 20 mm, providas na extremidade de 6 aberturas de 1 mm de diâmetro.

5.3. *Aparelho para a dosagem de azoto ureico segundo a técnica da urease (7.2.6.1)*

É formado por um Erlenmeyer de 300 ml, provido de um funil separador e um pequeno recipiente de absorção (ver figura 7).

5.4. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

5.5. Medidor de pH

5.6. Estufa regulável

5.7. *Material de vidro:*

— pipetas de 2, 5, 10, 20, 25, 50, e 100 ml;

— balões de Kjeldahl de colo longo de 300 e 500 ml;

— balões graduados de 100, 250, 500 e 1 000 ml;

— cadinhos de vidro sinterizado: diâmetro dos poros de 5 a 15 μ;

— almofarizes.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica analítica**

7.1. *Azoto total solúvel e insolúvel*

7.1.1. Na ausência de nitratos

7.1.1.1. Digestão

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma quantidade de amostra contendo no máximo 100 mg de azoto. Introduzi-la no balão do aparelho de destilação (5.1). Juntar 10 a 15 g de sulfato de potássio (4.1), o catalisador (4.27) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28).

▼B

Adicionar em seguida 50 ml de ácido sulfúrico diluído (4.7) e homogeneizar cuidadosamente. Aquecer de início moderadamente, agitando de vez em quando até que se deixe de formar espuma. Aquecer em seguida de forma a obter uma ebulição regular do líquido e mantê-la assim durante uma hora após a solução se ter tornado límpida, evitando a aderência de matéria orgânica às paredes do balão. Deixar arrefecer. Juntar cuidadosamente, agitando, cerca de 350 ml de água. Agitar de novo de modo que a dissolução seja o mais completa possível. Deixar arrefecer e ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1).

7.1.1.2. Destilação do amoníaco

Com o auxílio de uma pipeta de precisão, colocar no recipiente do aparelho 50 ml de uma solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.8). Adicionar o indicador (4.29.1 ou 4.29.2). Prestar atenção a que a extremidade do refrigerante se encontre pelo menos 1 cm abaixo do nível de solução.

Tomando as precauções necessárias para evitar qualquer perda de amoníaco, deitar cuidadosamente no balão de destilação uma quantidade de solução concentrada de hidróxido de sódio (4.9) suficiente para alcalinizar fortemente o líquido (em geral, bastam 120 ml; pode ser efectuado um controlo juntando algumas gotas de fenolftaleína. No fim da destilação a solução deve manter-se ainda nitidamente alcalina). Regular o aquecimento do balão de modo a destilar cerca de 150 ml em meia hora. Verificar com papel indicador (4.30) se a destilação está completa. Caso contrário, destilar ainda 50 ml e repetir o controlo até que o destilado suplementar dê uma reacção neutra ao papel indicador (4.30). Baixar então o recipiente de recolha, destilar ainda alguns mililitros e lavar a extremidade do refrigerante. Titular o excesso de ácido com uma solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l (4.10) até viragem do indicador.

7.1.1.3. Ensaio em branco

Efectuar um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.1.1.4. Expressão do resultado

$$\% \, N = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para o ensaio em branco, pipetando para o recipiente de recolha do aparelho (5.1) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.8);

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra para análise, em g.

7.1.2. Na presença de nitrato

7.1.2.1. Amostra para análise

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma quantidade da amostra que não contenha mais de 40 mg de azoto nítrico.

7.1.2.2. Redução do nitrato

Diluir a amostra para ensaio num pequeno almofariz com 50 ml de água. Transferir com uma quantidade mínima de água destilada para um balão de Kjeldahl de 500 ml. Adicionar 5 g de ferro reduzido (4.2) e 50 ml de solução de cloreto estanoso (4.11). Agitar e deixar em repouso meia hora. Durante o período de repouso agitar de novo após dez e vinte minutos.

7.1.2.3. Digestão pelo método de Kjeldahl

Juntar 30 ml de ácido sulfúrico (4.12), 5 g de sulfato de potássio (4.1), a quantidade prescrita de catalisador (4.27) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer suavemente o balão inclinado. Aumentar lentamente o aquecimento agitando com frequência para manter a mistura em suspensão: o líquido escurece e a seguir torna-se mais claro com a formação de uma suspensão amarelo-esverdeada de

▼B

sulfato de ferro anidro. Continuar o aquecimento durante uma hora após a obtenção de uma solução límpida, mantendo uma ligeira fervura. Deixar arrefecer. Adicionar com precaução um pouco de água e juntar pouco a pouco 100 ml de água. Homogeneizar e transferir o conteúdo do balão para um balão graduado de 500 ml. Perfazer o volume com água, homogeneizar e filtrar sobre um filtro seco para um recipiente seco.

7.1.2.4. Análise da solução

Com uma pipeta, transferir para o balão do aparelho de destilação (5.1), uma alíquota contendo no máximo 100 mg de azoto. Diluir a cerca de 350 ml com água destilada, juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28), ligar o balão ao aparelho de destilação e prosseguir a dosagem como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.1.2.5. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.1.2.6. Expressão do resultado

$$\% \, N = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para o ensaio em branco, pipetando para o recipiente de recolha do aparelho (5.1) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.8);

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada no ponto 7.1.2.4.

7.2. *Formas de azoto solúvel*

7.2.1. Preparação da solução para ensaio

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 10 g da amostra e introduzi-los num balão graduado de 500 ml.

7.2.1.1. Caso dos adubos sem azoto cianamídico

Adicionar ao balão 50 ml de água e em seguida 20 ml de ácido clorídrico diluído (4.13). Agitar e deixar repousar até à paragem do eventual desenvolvimento de dióxido de carbono. Juntar em seguida 400 ml de água e agitar durante meia hora por meio do agitador rotativo (5.4). Perfazer o volume com água, homogeneizar e filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco.

7.2.1.2. Caso dos adubos contendo azoto cianamídico

Adicionar ao balão 400 ml de água e algumas gotas de vermelho de metilo (4.29.2). Se necessário, acidificar a solução por meio de ácido acético (4.14). Juntar 15 ml de ácido acético (4.14). Agitar no agitador rotativo (5.4) durante duas horas. Se for necessário reacidificar a solução, durante a operação, por meio de ácido acético (4.14). Perfazer o volume com água, homogeneizar, filtrar imediatamente através de um filtro seco para um recipiente seco e proceder sem demora à dosagem do azoto cianamídico.

Nos dois casos, dosear as diferentes formas solúveis de azoto, no próprio dia da preparação da solução, começando pelo azoto cianamídico e azoto ureico, se estiverem presentes.

7.2.2. Azoto solúvel total

7.2.2.1. Na ausência de nitrato

Pipetar para um balão de Kjeldahl de 300 ml, uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) contendo no máximo 100 mg de azoto. Juntar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.27) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer de início moderadamente para começar a digestão e, em seguida, mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente a solução

▼B

para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.2.2.2. Na presença de nitrato

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar num Erlenmeyer de 500 ml uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais que 40 mg de azoto nítrico. Nesta fase da análise a quantidade total de azoto não tem importância. Juntar 10 ml de ácido sulfúrico a 30 % (4.15), 5 g de ferro reduzido (4.2) e cobrir imediatamente o Erlenmeyer com um vidro de relógio. Aquecer suavemente até que a reacção se torne regular mas não tumultuosa. Neste momento suspender o aquecimento e deixar em repouso pelo menos três horas à temperatura ambiente. Transferir quantitativamente o líquido para o balão graduado de 250 ml, utilizando água e sem ter em conta o ferro não dissolvido. Perfazer com água. Homogeneizar cuidadosamente e, com uma pipeta de precisão, colocar num balão de Kjeldahl de 300 ml uma alíquota que contenha no máximo 100 mg de azoto. Adicionar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.27) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer de início moderadamente para começar a digestão e, em seguida, mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.2.2.3. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.2.4. Expressão do resultado

$$\% \, N = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para o ensaio em branco, pipetando para o recipiente de recolha do aparelho (5.1) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.8);

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na parte alíquota tomada nos pontos 7.2.2.1 ou 7.2.2.2.

7.2.3. Azoto total solúvel com excepção do azoto nítrico

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar num balão de Kjeldahl de 300 ml uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais de 50 mg de azoto a dosear. Diluir a 100 ml com água, juntar 5 g de sulfato ferroso (4.16), 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer de início moderadamente e aumentar em seguida o aquecimento até ao aparecimento de fumos brancos. Prosseguir a digestão durante 15 minutos. Parar o aquecimento, introduzir o óxido de cobre (4.27) como catalisador e manter a solução a uma temperatura que permita que os fumos brancos sejam emitidos durante mais dez a quinze minutos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente o conteúdo do balão de Kjeldahl para o balão de destilação do aparelho (5.1). Diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Ligar o balão ao aparelho de destilação e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.2.3.1. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

▼B

7.2.3.2. Expressão do resultado

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para o ensaio em branco, pipetando para o recipiente de recolha do aparelho (5.1) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.8);

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a dosagem.

7.2.4. Azoto nítrico

7.2.4.1. Na ausência de cianamida cálcica

É obtido por diferença entre os resultados obtidos nos pontos 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e/ou entre o resultado obtido no ponto 7.2.2.4 e a soma dos resultados obtidos nos pontos 7.2.5.2 ou 7.2.5.5 e 7.2.6.3 ou 7.2.6.5 ou 7.2.6.6.

7.2.4.2. Na presença de cianamida cálcica

É obtido por diferença entre os resultados obtidos nos pontos 7.2.2.4 e 7.2.3.2, assim como entre o resultado obtido no ponto 7.2.2.4 e a soma dos resultados obtidos nos pontos 7.2.5.5, 7.2.6.3 ou 7.2.6.5 ou 7.2.6.6 e 7.2.7.

7.2.5. Azoto amoniacal

7.2.5.1. Somente em presença de azoto amoniacal e amoniacal e nítrico

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar no balão do aparelho de destilação (5.1) uma alíquota do filtrado (7.2.1.1) que contenha no máximo 100 mg de azoto amoniacal. Adicionar água até obter um volume total de aproximadamente 350 ml e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28) para facilitar a ebulição. Ligar o balão ao aparelho de destilação, adicionar 20 ml de hidróxido de sódio (4.9) e destilar como descrito no ponto 7.1.1.2.

7.2.5.2. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (amoniacal)} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para o ensaio em branco, pipetando para o recipiente de recolha do aparelho (5.1) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.8);

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a dosagem.

7.2.5.3. Em presença de azoto ureico e/ou cianamídico

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar no balão seco do aparelho (5.2) uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) contendo no máximo 20 mg de azoto amoniacal. Montar em seguida o aparelho. Utilizando uma pipeta de precisão, colocar, no Erlenmeyer de 300 ml, 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,1 mol/l (4.17) e água destilada suficiente para que o nível do líquido fique cerca de 5 cm acima da abertura do tubo de entrada. Introduzir água destilada pelo colo lateral do balão de reacção, de maneira a obter um volume de cerca de 50 ml. Homogeneizar. Para evitar a formação de espuma aquando da introdução da corrente gasosa, juntar algumas gotas de álcool octílico (4.18). Em seguida, alcalinizar a solução com 50 ml de solução saturada de carbonato de potássio (4.19) e começar imediatamente a expulsar da suspensão fria o amoníaco assim libertado. A

▼B

corrente de ar intensa necessária para esse efeito (caudal de aproximadamente 3 litro/minuto) é purificada previamente por passagem através de frascos de lavagem que contêm ácido sulfúrico diluído e hidróxido de sódio diluído. Em vez de utilizar ar sob pressão, é também possível efectuar a operação em vácuo (bomba de água), desde que o tubo de introdução esteja ligado ao recipiente de recolha do amoníaco de forma suficientemente estanque. A eliminação do amoníaco é geralmente completada em três horas. É no entanto útil confirmá-lo, mudando o recipiente de recolha. Terminada a operação, separar o recipiente de recolha do aparelho, lavar a extremidade do tubo e as paredes do recipiente com um pouco de água destilada. Titular o excesso de ácido por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/l (4.20) até viragem a cinzento do indicador (4.29.1).

7.2.5.4. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.5.5. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (amoniacal)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l utilizados no ensaio em branco, pipetando para o Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.2) 50 ml de solução-padrão de ácido sulfúrico 0,1 mol/l (4.17);

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

7.2.6. Azoto ureico

7.2.6.1. Método da urease

Com uma pipeta de precisão, colocar num balão graduado de 500 ml, uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais de 250 mg de azoto ureico. Para precipitar os fosfatos, adicionar a solução saturada de hidróxido de bário (4.21) até que não se produza mais precipitação. Eliminar em seguida o excesso de iões bário (e os iões cálcio eventualmente dissolvidos) por meio da solução a 10 % de carbonato de sódio (4.22).

Deixar depositar o precipitado e verificar se a precipitação foi total. Perfazer o volume, homogeneizar e filtrar com filtro de pregas. Pipetar 50 ml de filtrado para o Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.3). Acidificar o filtrado com ácido clorídrico 2 mol/l (4.23) até obter um pH de 3 medido no medidor de pH (5.5). Levar em seguida o pH a 5,4 por meio de hidróxido de sódio 0,1 mol/l (4.20).

Para evitar perdas de amoníaco durante a decomposição pela urease, fechar o Erlenmeyer com uma rolha munida de um funil com torneira e de um pequeno borbulhador contendo exactamente 2 ml de uma solução-padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/l (4.24). Introduzir pelo funil com torneira 20 ml de solução de urease (4.25) e deixar em repouso durante uma hora a 20-25 °C. Por meio de uma pipeta, introduzir então 25 ml da solução-padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/l (4.24) no funil com torneira, deixar cair na solução e lavar em seguida com um pouco de água. Da mesma forma, transferir quantitativamente o conteúdo do recipiente protector para a solução contida no Erlenmeyer. Titular o excesso de ácido com a solução-padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/l (4.20) até à obtenção de um pH de 5,4 medido no medidor de pH (5.5).

7.2.6.2. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.6.3. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

▼B

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l utilizados no ensaio em branco, efectuado exactamente nas mesmas condições que a análise;

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

Observações

1. Após precipitação pelas soluções de hidróxido de bário e de carbonato de sódio, perfazer o volume, filtrar e neutralizar o mais rapidamente possível.

2. O controlo da titulação pode igualmente efectuar-se por meio do indicador (4.29.2), mas o ponto de viragem é então mais difícil de observar.

7.2.6.4. Método gravimétrico pelo xantidrol

Por meio de uma pipeta de precisão colocar num copo de 250 ml uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais de 20 mg de ureia. Juntar 40 ml de ácido acético (4.14). Agitar com uma vareta de vidro durante um minuto. Deixar o eventual precipitado depositar-se durante cinco minutos. Filtrar com filtro liso para um copo de 100 ml, lavar com alguns ml de ácido acético (4.14), adicionar ao filtrado, gota a gota, 10 ml de xantidrol (4.26), agitando continuamente com uma vareta de vidro. Deixar repousar até aparecer o precipitado; neste momento, agitar de novo durante um a dois minutos. Deixar repousar uma hora e meia. Filtrar sobre cadinho filtrante de vidro previamente seco e tarado, exercendo uma ligeira pressão; lavar três vezes com 5 ml de etanol (4.31) sem procurar eliminar todo o ácido acético. Levar à estufa uma hora e mantê-la a 130 °C (não ultrapassar 145 °C). Deixar arrefecer num exsicador e pesar.

7.2.6.5. Expressão do resultado

$$\%\ \mathrm{N}\ (\text{ureico} + \text{biureto}) = \frac{6{,}67 \times m_1}{M_2}$$

em que:

m_1 = massa do precipitado obtido, em g,

M_2 = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a dosagem.

Efectuar as correcções do ensaio em branco. O biureto pode, de um modo geral, ser medido com o azoto ureico sem grande erro, pois o seu teor permanece reduzido em valor absoluto nos adubos compostos.

7.2.6.6. Método por diferença

O azoto ureico pode ser igualmente calculado segundo o quadro seguinte:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N cianamídico	N ureico
1	Ausente	Presente	Presente	(7.2.2.4) − (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	Presente	Presente	Presente	(7.2.3.2) − (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	Ausente	Presente	Ausente	(7.2.2.4) − (7.2.5.5)
4	Presente	Presente	Ausente	(7.2.3.2) − (7.2.5.5)

7.2.7. Azoto cianamídico

Tomar uma alíquota do filtrado (7.2.1.2) contendo 10 a 30 mg de azoto cianamídico e introduzi-la num copo de 250 ml. Prosseguir a análise segundo o método 2.4.

▼B

8. **Verificação dos resultados**

8.1. Em certos casos, pode encontrar-se uma diferença entre o azoto total obtido directamente sobre uma toma de amostra (7.1) e o azoto total solúvel (7.2.2). De qualquer modo, esta diferença não pode exceder 0,5 %. Caso contrário, o adubo contém formas de azoto insolúvel não incluídas na lista do Anexo I.

8.2. Previamente a qualquer análise, controlar o bom funcionamento dos aparelhos e a execução correcta das técnicas, utilizando uma solução-padrão que contenha as diferentes formas de azoto em proporções próximas das da amostra para ensaio. Esta solução-padrão é preparada a partir de soluções-padrão de tiocianato de potássio (4.3), de nitrato de potássio (4.6), de sulfato de amónio (4.3) e de ureia (4.6).

▼B

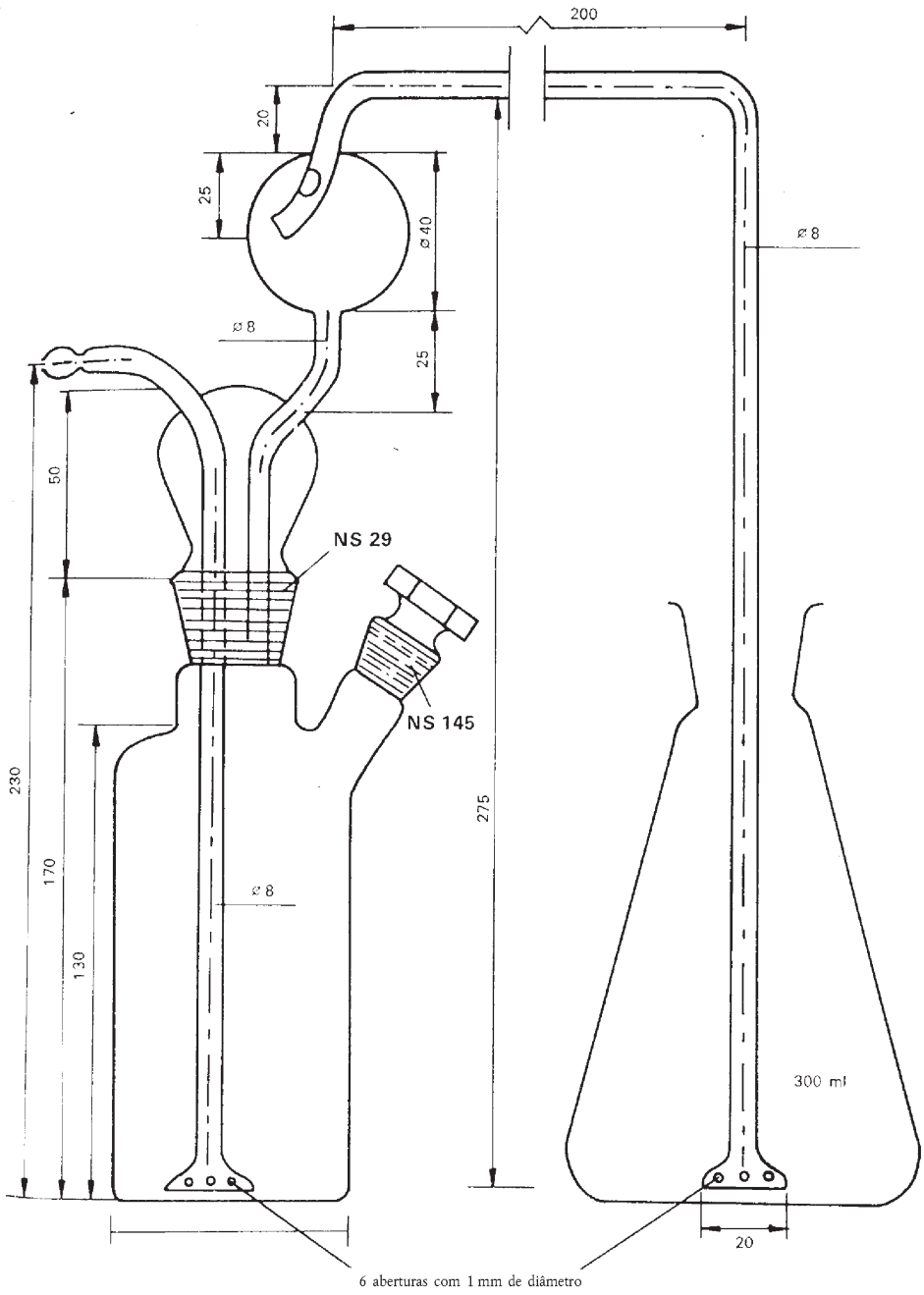


Figura 6

Aparelho para a dosagem do azoto amoniacal (7.2.5.3)

▼B

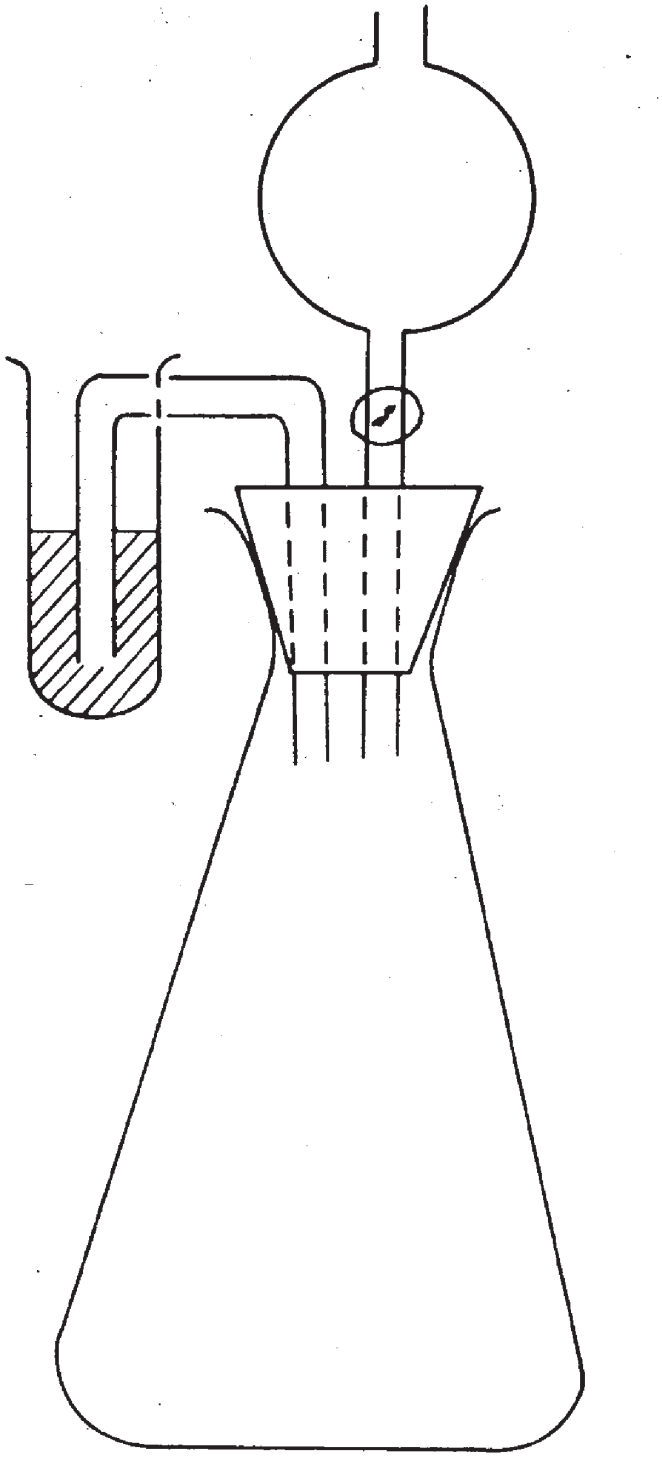


Figura 7

Aparelho para a dosagem do azoto ureico (7.2.6.1)

▼B

Método 2.6.2

Determinação das diferentes formas de azoto nos adubos que só contenham azoto sob as formas nítrica, amoniacal e ureica

1. **Objectivo**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método simplificado de determinação das diferentes formas de azoto nos adubos que só contenham azoto sob as formas nítrica, amoniacal e ureica.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos previstos no Anexo I que contenham azoto exclusivamente nas formas nítrica, amoniacal e ureica.

3. **Resumo do processo**

A partir de uma mesma solução da amostra, determina-se sobre diferentes alíquotas:

3.1. *azoto total solúvel:*

3.1.1. na ausência de nitratos, por digestão directa da solução pelo método de Kjeldahl,

3.1.2. na presença de nitratos, por digestão pelo método de Kjeldahl sobre uma alíquota proveniente da solução após redução pelo método de Ulsch, sendo o amoníaco determinado nos dois casos como descrito no método 2.1;

3.2. azoto total solúvel, com excepção do azoto nítrico, por digestão pelo método de Kjeldahl, após eliminação em meio ácido do azoto nítrico, por meio do sulfato ferroso, sendo o amoníaco determinado nos dois casos como descrito no método 2.1;

3.3. azoto nítrico, por diferença entre os pontos 3.1.2 e 3.2 ou entre o azoto total solúvel (3.1.2) e a soma do azoto amoniacal e ureico (3.4 + 3.5);

3.4. azoto amoniacal, por deslocamento a frio depois de uma ligeira alcalinização; o amoníaco é recolhido numa solução de ácido sulfúrico e determinado pelo método 2.1;

3.5. *azoto ureico, quer:*

3.5.1. por transformação por meio da urease em amoníaco, que se determina por titulação com uma solução-padrão de ácido clorídrico,

3.5.2. por gravimetria com o xantidrol: o biureto co-precipitado pode ser associado ao azoto ureico sem grande erro, sendo o seu teor geralmente baixo em valor absoluto nos adubos compostos,

3.5.3. por diferença, conforme o quadro seguinte:

Caso	Azoto nítrico	Azoto amoniacal	Diferença
1	Ausente	Presente	(3.1.1) − (3.4)
2	Presente	Presente	(3.2) − (3.4)

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Sulfato de potássio pró-análise

4.2. Ferro pró-análise, reduzido pelo hidrogénio (a quantidade prescrita de ferro deve poder reduzir pelo menos 50 mg de azoto nítrico)

4.3. Nitrato de potássio pró-análise

4.4. Sulfato de amónio pró-análise

4.5. Ureia pró-análise

4.6. Solução de ácido sulfúrico: 0,2 mol/l

4.7. Solução concentrada de hidróxido de sódio: solução aquosa a aproximadamente 30 % (m/v) de NaOH, isenta de amoníaco

▼B

4.8. Solução de hidróxido de sódio ou de potássio: 0,2 mol/l, isenta de carbonatos

4.9. Ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.10. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água

4.11. Ácido acético: 96-100 %

4.12. Solução de ácido sulfúrico contendo aproximadamente 30 % de H_2SO_4 (m/v), isenta de amoníaco

4.13. Sulfato ferroso cristalino $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

4.14. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1 mol/l

4.15. Álcool octílico

4.16. Solução saturada de carbonato de potássio

4.17. Hidróxido de sódio ou de potássio: 0,1 mol/l

4.18. Solução saturada de hidróxido de bário

4.19. Solução de carbonato de sódio a 10 % (m/v)

4.20. Ácido clorídrico: 2 mol/l

4.21. Solução de ácido clorídrico: 0,1 mol/l

4.22. *Solução de urease*

Pôr em suspensão 0,5 mg de urease activa em 100 ml de água destilada, utilizando ácido clorídrico 0,1 mol/l (4.21), ajustar o pH a 5,4, medido com o medidor de pH.

4.23. *Xantidrol*

Solução a 5 % em etanol ou metanol (4.28) (não utilizar produtos que dêem uma forte proporção de matéria insolúvel); a solução conserva-se três meses em frasco bem rolhado e ao abrigo da luz.

4.24. *Catalisador*

Óxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por determinação, ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre penta-hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), de 0,95 a 1,25 g por determinação.

4.25. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada

4.26. *Soluções de indicadores*

4.26.1. Indicador misto

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/l e perfazer a 1 litro com água.

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer a 1 litro.

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml deste indicador (10 gotas).

4.26.2. Solução de indicador de vermelho de metilo

Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer a 100 ml com água e filtrar se necessário. Pode utilizar-se 4 a 5 gotas deste indicador em vez do precedente.

4.27. *Papéis indicadores*

Tornesol, azul de bromotimol (ou outros papéis sensíveis ao pH de 6 a 8).

4.28. Etanol ou metanol: 95 % (m/v)

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. *Aparelho de destilação*

Ver método 2.1.

5.2. *Aparelho para a determinação do azoto amoniacal (7.5.1)*

Ver método 2.6.1 e figura 6.

▼B

5.3. *Aparelho para a determinação do azoto ureico segundo a técnica da urease (7.6.1)*

Ver método 2.6.1 e figura 7.

5.4. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

5.5. Medidor de pH

5.6. *Material de vidro:*

— pipetas de precisão de 2, 5, 10, 20, 25, 50 e 100 ml;

— balões de Kjeldahl de colo longo de 300 e 500 ml;

— balões graduados de 100, 250, 500 e 1 000 ml;

— cadinhos de vidro sinterizado: diâmetro dos poros de 5 a 15 μ;

— almofariz.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução para análise*

Pesar, com a aproximação de 1 mg, 10 g da amostra e introduzi-los num balão graduado de 500 ml. Adicionar 50 ml de água e depois 20 ml de ácido clorídrico diluído (4.10). Agitar e deixar repousar até terminar a eventual libertação de dióxido de carbono. Adicionar 400 ml de água e agitar durante uma hora; perfazer o volume com água, homogeneizar e filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco.

7.2. *Azoto total*

7.2.1. Na ausência de nitratos

Pipetar para um balão de Kjeldahl de 300 ml uma alíquota do filtrado (7.1) contendo no máximo 100 mg de azoto. Adicionar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Aquecer moderadamente para iniciar o ataque e depois mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.25). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2 do método 2.6.1.

7.2.2. Na presença de nitratos

Pipetar para um Erlenmeyer de 500 ml uma toma alíquota do filtrado (7.1) que não contenha mais de 40 mg de azoto nítrico. Nesta fase da análise, a quantidade total de azoto não tem importância. Juntar 10 ml de ácido sulfúrico a 30 % (4.12), 5 g de ferro reduzido (4.2) e cobrir imediatamente o Erlenmeyer com um vidro de relógio. Aquecer suavemente até que a reacção se torne viva mas não tumultuosa. Neste momento parar o aquecimento e deixar repousar pelo menos três horas à temperatura ambiente. Transferir quantitativamente o líquido para um balão graduado de 250 ml, sem ter em conta o ferro não dissolvido. Perfazer o volume com água. Homogeneizar cuidadosamente. Pipetar para um balão de Kjeldahl de 300 ml uma alíquota do filtrado contendo no máximo 100 mg de azoto. Adicionar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Aquecer moderadamente para iniciar o ataque e depois mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.25). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2 do método 2.6.1.

7.2.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

▼B

7.2.4. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (total)} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l (4.8) utilizados no ensaio em branco, colocando 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l no recipiente de recolha do aparelho (4.6),

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l (4.8) utilizados para a análise,

M = massa da amostra para ensaio, expressa em g, presente na alíquota (7.2.1 ou 7.2.2).

7.3. *Azoto total com excepção do azoto nítrico*

7.3.1. Análise

Pipetar para um balão de Kjeldahl de 300 ml uma alíquota do filtrado (7.1) não contendo mais de 50 mg de azoto a dosear. Diluir a 100 ml com água, adicionar 5 g de sulfato ferroso (4.13), 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Aquecer de início moderadamente e em seguida aumentar o aquecimento até ao aparecimento de fumos brancos. Prosseguir o ataque durante 15 minutos. Parar o aquecimento, introduzir 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) como catalisador. Aquecer de novo e manter a produção de fumos brancos durante dez a quinze minutos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente o conteúdo do balão de Kjeldahl para o balão de destilação (5.1). Diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.25). Ligar o balão ao aparelho de destilação e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2 do método 2.6.1.

7.3.2. Ensaio em branco

Ver método 7.2.3.

7.3.3. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (total)} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l (4.8) utilizados no ensaio em branco, pipetando para o recipiente de recolha do aparelho (4.8) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,2 mol/l (4.6),

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 mol/l (4.8) utilizados para a análise,

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota utilizada na determinação.

7.4. *Azoto nítrico*

É obtido por diferença entre os resultados:

7.2.4 − (7.5.3 + 7.6.3)

ou

7.2.4 − (7.5.3 + 7.6.5)

ou

7.2.4 − (7.5.3 + 7.6.6)

7.5. *Azoto amoniacal*

7.5.1. Análise

Pipetar para o balão seco do aparelho (5.2) uma alíquota do filtrado (7.1) contendo no máximo 20 mg de azoto amoniacal. Montar o

▼B

aparelho. Pipetar para um Erlenmeyer de 300 ml exactamente 50 ml de uma solução-padrão de ácido sulfúrico 0,1 mol/l (4.14) e água destilada suficiente para que o nível do líquido se situe cerca de 5 cm acima da abertura do tubo de entrada. Introduzir água destilada pelo colo lateral do balão de reacção, de maneira a obter um volume de cerca de 50 ml. Agitar. Para evitar a formação de espuma aquando da introdução da corrente gasosa, juntar algumas gotas de álcool octílico (4.15). Juntar 50 ml de solução saturada de carbonato de potássio (4.16) e começar imediatamente a expulsar da suspensão fria o amoníaco assim libertado. A intensa corrente de ar necessária (caudal de cerca de 3 litros por minuto) é purificada previamente por passagem em frascos de lavagem contendo ácido sulfúrico diluído e hidróxido de sódio diluído. Em vez de utilizar ar sob pressão, também se pode utilizar o vácuo (bomba de sucção de água), desde que as ligações do aparelho sejam estanques.

A eliminação do amoníaco está geralmente completada ao fim de três horas.

É no entanto útil confirmá-lo mudando o Erlenmeyer. Terminada a operação, separar o Erlenmeyer do aparelho, lavar a extremidade do tubo de chegada e as paredes do Erlenmeyer com um pouco de água destilada e titular o excesso de ácido por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/l (4.17).

7.5.2. Ensaio em branco

Ver método 7.2.3.

7.5.3. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (amoniacal)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l (4.17) utilizados no ensaio em branco, pipetando para o Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.2) 50 ml da solução-padrão de ácido sulfúrico 0,1 mol/l (4.14),

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l (4.17) utilizados para a análise,

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

7.6. *Azoto ureico*

7.6.1. Método da urease

Pipetar para um balão graduado de 500 ml uma alíquota do filtrado (7.1) que não contenha mais de 250 mg de azoto ureico. Para precipitar os fosfatos, adicionar uma quantidade conveniente de solução saturada de hidróxido de bário (4.18), até que uma nova adição não produza mais precipitado. Eliminar em seguida o excesso de iões bário (e os iões cálcio eventualmente dissolvidos) por meio da solução a 10 % de carbonato de sódio (4.19). Deixar depositar e verificar se a precipitação foi total. Perfazer o volume, homogeneizar e filtrar através de um filtro de pregas. Pipetar 50 ml do filtrado para o Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.3). Acidificar com ácido clorídrico 2 mol/l (4.20) até obter um pH de 3 medido com o medidor de pH. Levar em seguida o pH a 5,4 com hidróxido de sódio 0,1 mol/l (4.17). Para evitar as perdas de amoníaco quando da hidrólise pela urease, tapar o Erlenmeyer com uma rolha provida de um funil com torneira e do pequeno recipiente protector contendo exactamente 2 ml de uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/l (4.21). Introduzir pelo funil com torneira 20 ml de solução de urease (4.22) e deixar repousar durante uma hora a 20-25 °C. Pipetar 25 ml de solução-padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/l (4.2) para o funil com torneira, deixar cair sobre a solução e lavar com um pouco de água. Transferir quantitativamente o conteúdo do recipiente protector para o Erlenmeyer. Titular o excesso de ácido por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/l (4.17) até à obtenção de um pH de 5,4 medido com o medidor de pH.

▼B

Observações

1. Após precipitação pelas soluções de hidróxido de bário e de carbonato de sódio, perfazer o volume, filtrar e neutralizar o mais rapidamente possível.

2. A titulação pode igualmente efectuar-se usando o indicador (4.26), mas o ponto de viragem é então mais difícil de observar.

7.6.2. Ensaio em branco

Ver método 7.2.3.

7.6.3. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

em que:

a = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l (4.17) utilizados no ensaio em branco, efectuado exactamente nas mesmas condições que a análise,

A = ml de solução-padrão de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 mol/l (4.17) utilizados para a análise,

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

7.6.4. Método gravimétrico pelo xantidrol

Pipetar, para um copo de 100 ml, uma alíquota do filtrado (7.1) não contendo mais de 20 mg de ureia. Adicionar 40 ml de ácido acético (4.11). Agitar com uma vareta de vidro durante um minuto. Deixar depositar o eventual precipitado durante cinco minutos. Filtrar, lavar com algumas gotas de ácido acético (4.11) e adicionar ao filtrado, gota a gota, 10 ml de xantidrol (4.23), agitando continuamente com uma vareta de vidro. Deixar repousar até à formação de precipitado. Agitar de novo durante um a dois minutos. Deixar repousar uma hora e meia. Filtrar através de um cadinho filtrante de vidro, previamente seco e tarado, com uma ligeira redução da pressão; lavar três vezes com 5 ml de etanol (4.28) sem procurar eliminar todo o ácido acético. Levar à estufa uma hora e mantê-la a 130 °C (não ultrapassar 145 °C). Deixar arrefecer num exsicador e pesar.

7.6.5. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

em que:

m = massa do precipitado obtido, em g,

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota utilizada na determinação.

Efectuar as correcções do ensaio em branco. O biureto pode, em geral, ser associado ao azoto ureico sem grande erro, sendo o seu teor fraco em valor absoluto nos adubos compostos.

7.6.6. Método por diferença

O azoto ureico pode ser igualmente calculado segundo o quadro seguinte:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N ureico
1	Ausente	Presente	(7.2.4) − (7.5.3)
2	Presente	Presente	(7.3.3) − (7.5.3)

8. **Verificação do resultado**

Antes de cada análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta das técnicas, utilizando uma solução-padrão

▼B

contendo as diferentes formas de azoto em proporções próximas das da amostra. Esta solução-padrão é preparada a partir de soluções tituladas de nitrato de potássio (4.3), de sulfato de amónio (4.4) e de ureia (4.5).

Método 3

Fósforo

Método 3.1

Extracções

Método 3.1.1

Extracção do fósforo solúvel em ácidos minerais

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em ácidos minerais.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente aos adubos fosfatados que figuram no Anexo I.

3. **Resumo do processo**

Extracção do fósforo do adubo por uma mistura de ácido nítrico e de ácido sulfúrico.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml).

4.2. Ácido nítrico (d_{20} = 1,40 g/ml).

5. **Aparelhos e utensílios**

Aparelhagem normal de laboratório.

5.1. Balão de Kjeldahl, com capacidade de pelo menos 500 ml, ou balão de 250 ml de fundo redondo provido de um tubo de vidro formando um refrigerante de refluxo.

5.2. Um balão graduado de 500 ml.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com a aproximação de 0,001 g, 2,5 g da amostra preparada e introduzi-los num balão de Kjeldahl seco.

7.2. *Extracção*

Adicionar 15 ml de água e agitar a fim de pôr a substância em suspensão. Juntar 20 ml de ácido nítrico (4.2) e, com cuidado, 30 ml de ácido sulfúrico (4.1).

Uma vez terminada a forte reacção inicial, levar lentamente o conteúdo do balão a ebulição e mantê-lo a ferver durante trinta minutos. Deixar arrefecer e adicionar em seguida, prudentemente e agitando, cerca de 150 ml de água. Levar novamente à ebulição durante quinze minutos.

Deixar arrefecer completamente e transferir o líquido quantitativamente para um balão graduado de 500 ml. Perfazer o volume, homogeneizar e filtrar através de um filtro de pregas seco, isento de fosfatos, rejeitando a primeira porção do filtrado.

7.3. *Determinação*

A determinação do fósforo será efectuada pelo método 3.2 sobre uma alíquota da solução assim obtida.

▼B

Método 3.1.2

Extracção do fósforo solúvel em ácido fórmico a 2 % (20 g/l)

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em ácido fórmico a 2 % (20 g/l).

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente aos fosfatos naturais macios.

3. **Resumo do processo**

Para distinguir os fosfatos naturais duros dos fosfatos naturais macios, a extracção do fósforo solúvel em ácido fórmico é efectuada em condições específicas.

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido fórmico a 2 % (20 g/l)*

Nota

Adicionar água destilada a 82 ml de ácido fórmico (concentração 98--100 %; d_{20} = 1,22 g/ml) até atingir um volume de 5 litros.

5. **Aparelhos e utensílios**

Aparelhagem normal de laboratório.

5.1. Balão graduado de 500 ml (por exemplo, balão de Stohmann)

5.2. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 5 g da amostra preparada e introduzi-los num balão graduado de Stohmann de 500 ml, de colo largo (5.1).

7.2. *Extracção*

Imprimindo manualmente um movimento de rotação contínuo ao frasco, adicionar o ácido fórmico à temperatura de 20 ± 1 °C (4.1), até cerca de 1 cm abaixo do traço e perfazer o volume. Tapar o frasco com uma rolha de borracha e agitar durante trinta minutos num agitador rotativo, mantendo a temperatura a 20 ± 2 °C (5.2).

Filtrar a solução através de um filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente de vidro seco. Rejeitar a primeira porção do filtrado.

7.3. *Determinação*

Determinar o fósforo numa alíquota do filtrado completamente límpido, segundo o método 3.2.

Método 3.1.3

Extracção do fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % (20 g por litro)

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % (20 g/l).

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente ao tipo «escórias de desfosforação» (ver Anexo I A).

3. **Resumo do processo**

Extracção do fósforo do adubo com uma solução de ácido cítrico a 2 % (20 g/l) em condições específicas.

▼B

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. *Solução de ácido cítrico a 2 % (20 g/l), preparada a partir de ácido cítrico cristalizado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)*

Nota

Verificar a concentração desta solução de ácido cítrico, titulando 10 ml por meio de uma solução-padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/l, utilizando fenolftaleína como indicador.

Se a solução estiver correcta serão necessários 28,55 ml da solução-padrão.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. *Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto*

6. **Preparação da amostra**

A análise realiza-se sobre o produto tal como se obtém, após mistura cuidadosa da amostra original a fim de assegurar a sua homogeneidade. Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 5 g da amostra e introduzi-los num recipiente seco de colo suficientemente largo, com uma capacidade de pelo menos 600 ml, permitindo uma agitação completa.

7.2. *Extracção*

Juntar 500 ± 1 ml da solução de ácido cítrico à temperatura de 20 ± 1 °C. Ao introduzir os primeiros ml de reagente, agitar vigorosamente à mão para evitar a formação de grumos e para evitar qualquer aderência da substância às paredes. Tapar o recipiente com uma rolha de borracha e pô-lo a agitar num agitador rotativo (5.1) durante exactamente trinta minutos à temperatura de 20 ± 2 °C.

Filtrar imediatamente através de filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente de vidro seco e rejeitar os primeiros 20 ml do filtrado. Continuar a filtração até à obtenção de uma quantidade de filtrado suficiente para a determinação do fósforo propriamente dita.

7.3. *Determinação*

A determinação do fósforo extraído será efectuada pelo método 3.2 sobre uma alíquota da solução assim obtida.

Método 3.1.4

Extracção do fósforo solúvel em citrato de amónio neutro

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em citrato de amónio neutro.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos para os quais está prevista a solubilidade em citrato de amónio neutro (ver Anexo I).

3. **Resumo do processo**

Extracção do fósforo à temperatura de 65 °C por meio de uma solução de citrato de amónio neutro (pH 7) em condições específicas.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. *Solução neutra de citrato de amónio (pH 7)*

Esta solução deve conter, por litro, 185 g de ácido cítrico cristalizado e deve ter uma densidade específica de 1,09 a 20 °C e um pH de 7.

O reagente prepara-se da seguinte maneira:

Dissolver 370 g de ácido cítrico cristalizado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) em cerca de 1,5 l de água e levar à quase neutralidade por adição de 345 ml de

▼B

solução de hidróxido de amónio (28-29 % de NH_3). Se a concentração de NH_3 for inferior a 28 %, juntar uma quantidade proporcionalmente superior de hidróxido de amónio e diluir o ácido cítrico em menor quantidade de água para manter as proporções.

Arrefecer e neutralizar rigorosamente, mantendo os eléctrodos de um medidor de pH mergulhados na solução. Juntar o hidróxido de amónio, com 28-29 % de NH_3, gota a gota, agitando continuamente (com um agitador mecânico), até obter exactamente um pH de 7 à temperatura de 20 °C. Nesta altura, levar o volume a 2 litros e controlar novamente o pH. Conservar o reagente num recipiente fechado e controlar periodicamente o pH.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Copo de 2 litros

5.2. Medidor de pH

5.3. Erlenmeyer de 200 ou 250 ml

5.4. Balões graduados de 500 ml e um de 2 000 ml

5.5. Banho-maria regulável por termostato, a 65 °C, provido de um agitador adequado (ver figura 8).

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Transferir 1 ou 3 g de adubo a analisar (ver Anexos I A e I B do regulamento) para um Erlenmeyer de 200 ou 250 ml contendo 100 ml da solução de citrato de amónio (4.1) previamente aquecida a 65 °C.

7.2. *Análise da solução*

Rolhar o Erlenmeyer e agitar para suspender o adubo sem formação de grumos. Retirar um instante a rolha para equilibrar a pressão e fechar de novo o Erlenmeyer. Pôr o frasco num banho-maria regulado para manter o conteúdo a 65 °C exactamente, e fixá-lo ao agitador (ver figura 8). Durante a agitação, o nível da suspensão no frasco deve manter-se constantemente abaixo do nível da água no banho-maria ([1]). A agitação mecânica será regulada para que a suspensão seja completa.

Após uma hora exacta de agitação, retirar o Erlenmeyer do banho-maria.

Arrefecer imediatamente sob uma corrente de água até à temperatura ambiente e, sem demora, transferir quantitativamente o conteúdo do Erlenmeyer para um balão graduado de 500 ml com o auxílio de um esguicho de água. Perfazer o volume com água. Homogeneizar. Filtrar através de um filtro de pregas seco (de velocidade média, isento de fosfatos) para um recipiente seco, eliminando as primeiras porções do filtrado (cerca de 50 ml).

Recolher-se-ão em seguida 100 ml do filtrado límpido.

7.3. *Determinação*

Determinar sobre o extracto assim obtido o fósforo segundo o método 3.2.

([1]) Na falta de um agitador mecânico, o balão pode ser agitado à mão de cinco em cinco minutos.

▼B

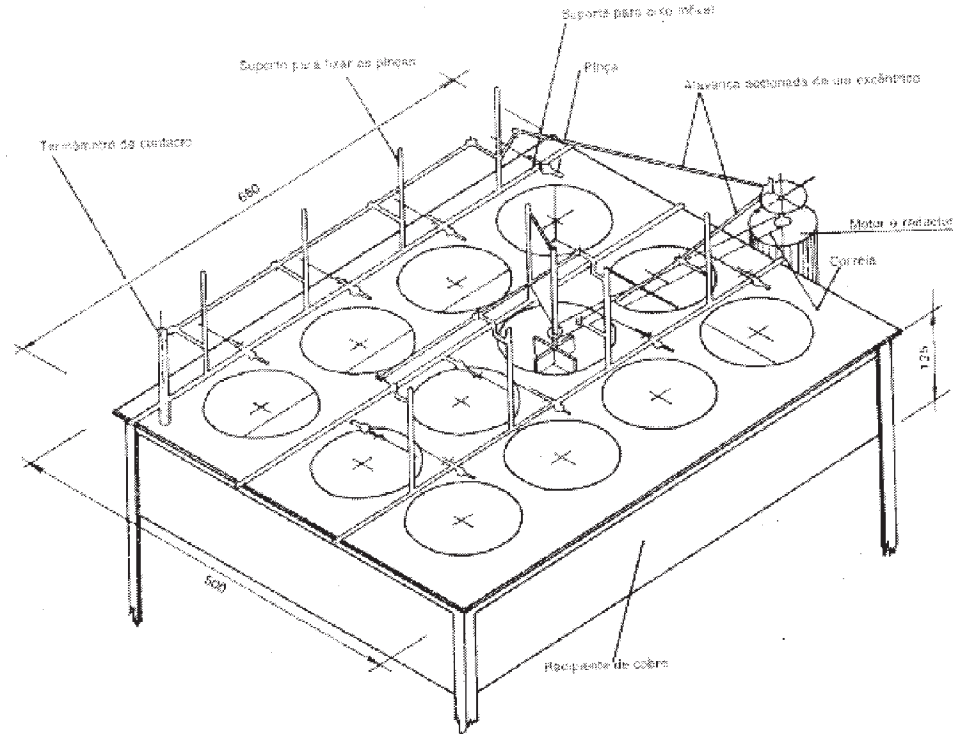


Figura 8

Método 3.1.5

Extracção pelo citrato de amónio alcalino

Método 3.1.5.1

Extracção do fósforo solúvel segundo Petermann, a 65 °C

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente ao fosfato dicálcico di--hidratado ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) precipitado.

3. **Resumo do processo**

Extracção do fósforo à temperatura de 65 °C por meio de uma solução alcalina de citrato de amónio (Petermann) em condições específicas.

4. **Reagentes**

Água destilada, ou água desmineralizada com as mesmas características da água destilada.

4.1. Solução de Petermann.

4.2. *Características*

Ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$): 173 g por litro.

Hidróxido de amónio: 42 g por litro de azoto amoniacal.

pH entre 9,4 e 9,7.

Preparação a partir do citrato de diamónio

Num balão normalizado de 5 l, dissolver 931 g de citrato de diamónio (massa molecular 226,19) em cerca de 3 500 ml de água. Colocar num banho de água corrente, homogeneizar e deixar arrefecer. Adicionar pequenas quantidades de hidróxido de amónio. Por exemplo, para d_{20} = 906 g/ml, correspondendo a um teor de 20,81 % em massa de azoto amoniacal, é necessário empregar 502 ml de solução de hidróxido de amónio. Ajustar a temperatura a 20 °C e perfazer o volume com água destilada. Homogeneizar.

▼B

Preparação a partir do ácido cítrico e do hidróxido de amónio

Num recipiente de cerca de 5 l, dissolver 865 g de ácido cítrico mono-hidratado em aproximadamente 2 500 ml de água destilada. Colocar o recipiente num banho de gelo e, agitando permanentemente, adicionar pequenas quantidades de solução de hidróxido de amónio, utilizando um funil cuja haste mergulhe na solução de ácido cítrico. Por exemplo, para d_{20} = 906 g/ml, correspondendo a um teor de 20,81 % em massa de azoto amoniacal, é necessário empregar 1 114 ml de solução de hidróxido de amónio. Ajustar a temperatura a 20 °C, transferir para um balão normalizado de 5 l, perfazer o volume com água destilada e homogeneizar.

Verificação do teor de azoto amoniacal

Transferir 25 ml da solução para um balão normalizado de 250 ml e perfazer o volume com água destilada. Homogeneizar. Determinar o teor de azoto amoniacal em 25 ml desta solução segundo o método 2.1. Se a solução estiver correcta, devem empregar-se 15 ml de H_2SO_4 0,5 N.

Se o teor de azoto amoniacal for superior a 42 g/l poder-se-á expulsar o NH_3 por uma corrente de gás inerte ou por aquecimento moderado para levar o pH a 9,7. Efectuar-se-á uma segunda determinação.

Se o teor de azoto amoniacal for inferior a 42 g/l, será necessário adicionar uma massa M de solução de hidróxido de amónio:

$$M = (42 - n \times 2{,}8) \times \frac{500}{20{,}81} \text{ g}$$

$$\text{ou um volume } V = \frac{M}{0{,}906} \text{ a } 20\ ^\circ\text{C}$$

Se V for inferior a 25 ml, adicioná-lo directamente no balão de 5 l com uma massa de V × 0,173 g de ácido cítrico pulverizado.

Se V for superior a 25 ml, convirá fazer um novo litro de reagente nas condições que se seguem.

Pesar 173 g de ácido cítrico. Dissolvê-los em 500 ml de água. Adicionar, com as precauções anteriormente indicadas, uma quantidade não superior a 225 + V × 1 206 ml da solução de hidróxido de amónio que serviu para preparar os 5 l de reagente. Perfazer o volume com água. Homogeneizar.

Misturar este litro com os 4 975 ml preparados anteriormente.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Banho-maria que permita manter a temperatura a 65 ± 1 °C

5.2. Balão graduado de 500 ml (por exemplo, balão de Stohmann)

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 1 g da amostra preparada e introduzi-lo no balão graduado de 500 ml (5.2).

7.2. *Extracção*

Adicionar 200 ml de solução alcalina de citrato de amónio (4.1). Rolhar o balão e agitar vigorosamente à mão para evitar a formação de grumos e impedir qualquer aderência da substância às paredes.

Colocar o balão no banho-maria regulado a 65 °C e agitar de cinco em cinco minutos durante a primeira meia hora. Após cada agitação, levantar a rolha para equilibrar a pressão. O nível da água no banho-maria deve situar-se abaixo do nível da solução no frasco. Deixar o balão ainda uma hora no banho-maria a 65 °C e agitar de dez em dez minutos. Retirar o balão, arrefecer até à temperatura de cerca de 20 °C e levar o volume a 500 ml com água. Homogeneizar e filtrar através de um filtro de papel de pregas seco, isento de fosfatos, rejeitando a primeira porção do filtrado.

▼B

7.3. *Determinação*

A determinação do fósforo extraído será efectuada pelo método 3.2 sobre uma alíquota da solução assim obtida.

Método 3.1.5.2

Extracção do fósforo solúvel segundo Petermann à temperatura ambiente

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino a frio.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente aos fosfatos desagregados.

3. **Resumo do processo**

Extracção do fósforo a uma temperatura próxima de 20 °C por meio de uma solução alcalina de citrato de amónio (solução de Petermann) em condições específicas.

4. **Reagentes**

Ver método 3.1.5.1.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Material normal de laboratório e um balão graduado de 250 ml (por exemplo, balão de Stohmann)

5.2. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 2,5 g da amostra preparada e introduzi-los num balão graduado de 250 ml (5.1).

7.2. *Extracção*

Adicionar um pouco da solução de Petermann a 20 °C, agitar energicamente para evitar a formação de grumos e para impedir qualquer aderência da substância às paredes do balão. Completar o volume com a solução de Petermann e tapar o balão com uma rolha de borracha.

Agitar em seguida durante duas horas no agitador rotativo (5.2). Filtrar imediatamente através de um filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente seco, rejeitando a primeira porção do filtrado.

7.3. *Determinação*

A determinação do fósforo extraído será efectuada pelo método 3.2 sobre uma alíquota da solução assim obtida.

Método 3.1.5.3

Extracção do fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino de Joulie

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em citrato de amónio alcalino de Joulie.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos fosfatados elementares ou compostos, em que o fosfato se encontra na forma aluminocálcica.

3. **Resumo do processo**

Extracção, mediante agitação vigorosa, com uma solução alcalina de citrato de amónio de características definidas (e quando apropriado em presença de oxina), a uma temperatura de cerca de 20 °C.

▼B

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. *Solução alcalina de citrato de amónio segundo Joulie*

Esta solução contém 400 g de ácido cítrico e 153 g de NH_3 por litro. O seu teor de amoníaco livre é próximo de 55 g/l. Pode ser preparada de acordo com uma das técnicas descritas em seguida.

4.1.1. Num balão graduado de 1 l, dissolver 400 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) em cerca de 600 ml de hidróxido de amónio (d_{20} = 0,925 g/ml, ou seja, 200 g de NH_3/l). O ácido cítrico é introduzido por adições sucessivas de 50 a 80 g, mantendo a temperatura abaixo de 50 °C. Completar o volume a 1 litro com hidróxido de amónio.

4.1.2. Num balão graduado de 1 l, dissolver 432 g de citrato de amónio dibásico ($C_6H_{14}N_2O_7$) em 300 ml de água. Adicionar 440 ml de hidróxido de amónio (d_{20} = 0,925 g/ml). Completar o volume a 1 litro com água.

Nota

Verificação do teor de amoníaco total.

Tomar 10 ml da solução de citrato e colocá-los num balão de 250 ml. Completar o volume com água destilada. Determinar o teor de azoto amoniacal sobre 25 ml desta solução, segundo o método 2.1.

1 ml de H_2SO_4 a 0,5 mol/l = 0,008516 g de NH_3

Nestas condições, o reagente é considerado como correcto quando o número de ml obtidos na titulação fica compreendido entre 17,7 e 18.

Caso contrário, acrescentar 4,25 ml de hidróxido de amónio (d_{20} = 0,925 g/l) por cada 0,1 ml abaixo dos 18 anteriormente indicados.

4.2. Hidroxi-8-quinoleína (oxina) em pó

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Material normal de laboratório e pequeno almofariz de vidro ou porcelana com pilão

5.2. Balões graduados de 500 ml

5.3. Um balão graduado de 1 000 ml

5.4. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,0005 g, 1 g da amostra preparada e colocá-lo num pequeno almofariz. Juntar cerca de 10 gotas de citrato (4.1) para humedecer a amostra e desagregá-la muito cuidadosamente com o pilão.

7.2. *Extracção*

Juntar 20 ml de citrato de amónio (4.1) e misturar até formar uma pasta. Deixar repousar cerca de um minuto.

Decantar o líquido para um balão graduado de 500 ml, evitando arrastar partículas que possam ter escapado à desagregação anterior. Juntar 20 ml de solução de citrato (4.1) ao resíduo, moer como atrás de descreve e decantar o líquido para o balão graduado. Repetir quatro vezes a operação de forma a que todo o produto tenha sido transferido para o balão ao fim da quinta operação. A quantidade total de citrato utilizada nestas operações deve ser aproximadamente 100 ml.

Lavar o almofariz e o pilão para o balão graduado com 40 ml de água destilada.

O balão é tapado com uma rolha e agitado com o agitador rotativo durante três horas (5.4).

Deixar repousar de quinze a dezasseis horas, retomar a agitação durante três horas. A temperatura é mantida a 20 ± 2 °C durante toda a operação.

▼B

Completar o volume com água destilada. Filtrar através de um filtro seco, rejeitar a primeira porção do filtrado e recolher o filtrado límpido num balão seco.

7.3. *Determinação*

A dosagem do fósforo extraído será efectuada pelo método 3.2 sobre uma parte da solução assim obtida.

8. **Anexo**

O emprego da oxina torna possível a aplicação deste método aos adubos contendo magnésio. Esta utilização é recomendada quando a relação dos teores de magnésio e de pentóxido de fósforo for superior a 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0,03$). Neste caso, juntar 3 g de oxina à amostra humedecida. O emprego da oxina na ausência da magnésio não perturba, de resto, o ulterior prosseguimento da determinação. Quando se tem a certeza da ausência de magnésio é no entanto possível não utilizar a oxina.

Método 3.1.6

Extracção do fósforo solúvel em água

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo solúvel em água.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos, incluindo os adubos compostos, para os quais está prevista a determinação do fósforo solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Extracção por água mediante agitação em condições específicas.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Balão graduado de 500 ml (por exemplo, balão de Stohmann)

5.2. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 5 g da amostra preparada e introduzi-los num balão graduado de 500 ml (5.1).

7.2. *Extracção*

Deitar no balão 450 ml de água, cuja temperatura deve estar compreendida entre 20 e 25 °C.

Agitar com o agitador rotativo (5.2) durante trinta minutos.

Ajustar em seguida à marca de graduação com água. Homogeneizar cuidadosamente por agitação e filtrar através de um filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente seco.

7.3. *Determinação*

A determinação do fósforo extraído será efectuada pelo método 3.2 sobre uma alíquota da solução assim obtida.

▼B

Método 3.2

Determinação do fósforo extraído

(Método gravimétrico pelo fosfomolibdato de quinoleína)

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do fósforo nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os extractos de adubos [1] servindo para a determinação das diferentes formas de fósforo.

3. **Resumo do processo**

Após uma eventual hidrólise, o fósforo é precipitado em meio ácido sob a forma de fosfomolibdato de quinoleína.

Após filtração e lavagem, o precipitado é seco a 250 °C e pesado.

Nas condições indicadas, nenhuma acção perturbadora é exercida pelos compostos susceptíveis de se encontrar na solução (ácidos minerais e orgânicos, iões amónio, silicatos solúveis, etc.) se se utilizar para a precipitação um reagente à base de molibdato de sódio ou de molibdato de amónio.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Ácido nítrico concentrado (d_{20} = 1,40 g/ml)

4.2. *Preparação do reagente*

4.2.1. Preparação do reagente à base de molibdato de sódio

Solução A: dissolver 70 g de molibdato de sódio (di-hidratado) em 100 ml de água destilada.

Solução B: dissolver 60 g de ácido cítrico mono-hidratado em 100 ml de água destilada e juntar 85 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

Solução C: juntar, agitando, a solução A à solução B para obter a solução C.

Solução D: a 50 ml de água destilada, juntar 35 ml de ácido nítrico concentrado (4.1) e, em seguida, 5 ml de quinoleína recentemente destilada. Juntar esta solução à solução C, homogeneizar cuidadosamente e deixar repousar uma noite na obscuridade. Passado este período, completar a 500 ml com água destilada, homogeneizar de novo e filtrar através de funil de vidro sinterizado (ver ponto 5.6).

4.2.2. Preparação do reagente à base de molibdato de amónio

Solução A: em 300 ml de água destilada, dissolver 100 g de molibdato de amónio, aquecendo suavemente e agitando de vez em quando.

Solução B: dissolver 120 g de ácido cítrico mono-hidratado em 200 ml de água destilada, adicionar 170 ml de ácido nítrico concentrado (4.1)

Solução C: adicionar 10 ml de quinoleína recentemente destilada a 70 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

Solução D: verter lentamente, agitando bem, a solução A na solução B. Após ter homogeneizado com cuidado, juntar a solução C a esta mistura e perfazer o volume a 1 litro. Deixar repousar durante dois dias na obscuridade e filtrar através de funil de vidro sinterizado (ver ponto 5.6).

Os reagentes 4.2.1 e 4.2.2 são de aplicação equivalente; ambos devem ser conservados na obscuridade em frascos de polietileno rolhados.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Material normal de laboratório e um Erlenmeyer de 500 ml de colo largo

[1] Fósforo solúvel em ácidos minerais, fósforo solúvel em água, fósforo solúvel em soluções de citrato de amónio, fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 % e fósforo solúvel em ácido fórmico a 2 %.

▼B

5.2. Pipetas graduadas de 10, 25 e 50 ml

5.3. Cadinho filtrante com porosidade de 5 a 20 μm

5.4. Balão de Büchner

5.5. Estufa de secagem regulada para 250 (±) 10 °C

5.6. Funil de vidro sinterizado com porosidade de 5 a 20 μm

6. **Técnica**

6.1. *Tratamento da solução*

Tomar com uma pipeta uma alíquota do extracto de adubo (ver quadro 2) contendo cerca de 0,010 g de P_2O_5 e introduzi-la num Erlenmeyer de 500 ml. Juntar 15 ml de ácido nítrico concentrado [1] (4.1) e diluir com água a cerca de 100 ml.

Quadro 2

Determinação das alíquotas das soluções de fosfato

% P_2O_5 no adubo	% P no adubo	Amostra para análise (g)	Diluição (a ml)	Amostra (ml)	Diluição (a ml)	Amostra a precipitar (ml)	Factor F de conversão do fosfomolibdato de quinoleína em % P_2O_5	Factor F′ de conversão do fosfomolibdato de quinoleína em % P
5-10	2,2-4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10-25	4,4-11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	+ 11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

6.2. *Hidrólise*

Quando se receia a presença de metafosfatos, de pirofosfatos ou de polifosfatos na solução, efectua-se uma hidrólise da forma que se segue.

Levar o conteúdo do Erlenmeyer a uma ebulição moderada e mantê-la a essa temperatura até que a hidrólise esteja completa (em geral uma hora). Procurar-se-á evitar as perdas por projecção, bem como uma evaporação excessiva que reduza o volume inicial a menos de metade, utilizando um refrigerante de refluxo. No fim da hidrólise, restabelecer o volume inicial com água destilada.

6.3. *Tara do cadinho*

Secar o cadinho filtrante (5.3) durante, pelo menos, 15 minutos na estufa regulada para 250 ± 10 °C. Tará-lo após arrefecimento num exsicador.

6.4. *Precipitação*

A solução ácida contida no Erlenmeyer é aquecida até ao início da ebulição, em seguida procede-se à precipitação do fosfomolibdato de quinoleína, adicionando, gota a gota, e agitando continuamente, 40 ml do reagente precipitante (4.2.1 ou 4.2.2) [2]. Colocar o Erlenmeyer num banho de vapor durante quinze minutos agitando de vez em quando. Pode filtrar-se imediatamente ou depois de arrefecer.

6.5. *Filtração e lavagem*

Decantar a solução filtrando em vácuo. Lavar o precipitado no Erlenmeyer com 30 ml de água. Decantar e filtrar a solução. Repetir cinco vezes esta operação. Transferir quantitativamente o resto do precipitado para o cadinho lavando-o com água. Lavar quatro vezes

[1] 21 ml se a solução a precipitar contiver mais de 15 ml de solução de citrato (citrato neutro, citrato alcalino de Petermann ou de Joulie).

[2] Para precipitar as soluções de fosfato que contenham mais de 15 ml de solução de citrato (neutro, de Petermann ou de Joulie) e que foram acidificadas com 21 ml de ácido nítrico concentrado (ver nota de rodapé do ponto 6.1), utilizar 80 ml de reagente precipitante.

▼B

com 20 ml de água, deixando o líquido escoar do cadinho antes de cada adição. Secar completamente o precipitado.

6.6. *Secagem e pesagem*

Limpar o exterior do cadinho com papel de filtro. Colocar este cadinho numa estufa (5.5) e mantê-lo aí até a sua massa permanecer constante, a uma temperatura de 250 °C (5.5) (em geral quinze minutos); deixar arrefecer no exsicador à temperatura ambiente e pesar rapidamente.

6.7. *Ensaio em branco*

Para cada série de determinações, efectuar um ensaio em branco empregando unicamente os reagentes e os solventes nas proporções empregadas para a extracção (solução de citrato, etc.) e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

6.8. *Verificação*

Efectuar a determinação sobre uma alíquota duma solução de di-hidrogenofosfato de potássio contendo 0,01 g de P_2O_5

7. **Expressão do resultado**

Se se utilizarem as amostras para análise e as diluições indicadas no quadro 2, a fórmula a aplicar é a seguinte:

$$\% \text{ P no adubo} = (A - a) \times F'$$

ou

$$\% \ P_2O_5 \text{ no adubo} = (A - a) \times F$$

em que:

A =massa, em g, do fosfomolibdato de quinoleína,

a =massa, em g, do fosfomolibdato de quinoleína obtido no ensaio em branco,

F e F′ =factores dados nas duas últimas colunas do quadro 2.

Com amostras para análise e diluições diferentes das do quadro 2, a fórmula que se aplica é a seguinte:

$$\% \text{ P no adubo} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

ou

$$\% \ P_2O_5 \text{ no adubo} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

em que:

f e f' =factores de conversão do fosfomolibdato de quinoleína em P_2O_5 = 0,032074 (f) ou em P = 0,013984 (f'),

D =factor de diluição,

M =massa, em g, da amostra analisada.

Método 4

Potássio

Método 4.1

Determinação do teor de potássio solúvel em água

1. **Objectivo**

O presente método tem por objectivo estabelecer um método de determinação do potássio solúvel em água.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos potássicos que figuram no Anexo I.

▼B

3. **Resumo do processo**

O potássio da amostra a analisar é dissolvido em água. Após eliminação ou fixação das substâncias que podem interferir na determinação quantitativa, o potássio é precipitado em meio ligeiramente alcalino, sob a forma de tetrafenilborato de potássio.

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. *Formaldeído*

Solução límpida a 25-35 % de formaldeído.

4.2. Cloreto de potássio pró-análise

4.3. *Solução de hidróxido de sódio: 10 mol/l*

Recomenda-se a utilização exclusiva de hidróxido de sódio isento de potássio.

4.4. *Solução de indicador*

Dissolver 0,5 g de fenolftaleína em etanol a 90 % e perfazer o volume de 100 ml.

4.5. *Solução de EDTA*

Dissolver 4 g do sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiaminotetracético em água, num balão graduado de 100 ml. Perfazer o volume e homogeneizar.

Conservar este reagente num recipiente de plástico.

4.6. *Solução de TFBS*

Dissolver 32,5 g de tetrafenilborato de sódio (TFBS) em 480 ml de água, juntar 2 ml da solução de hidróxido de sódio (4.3) e 20 ml de uma solução de cloreto de magnésio (100 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ por l).

Agitar durante quinze minutos e filtrar através de um filtro fino sem cinzas.

Conservar este reagente num recipiente de plástico.

4.7. *Solução de lavagem*

Diluir 20 ml da solução de TFBS (4.6) a 1 000 ml com água.

4.8. *Água de bromo*

Solução saturada de bromo em água.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Balões graduados de 1 000 ml

5.2. Copo de 250 ml

5.3. Cadinhos filtrantes como porosidade de 5 a 20 μ

5.4. Estufa de secagem regulada para 120 ± 10 °C

5.5. Exsicador

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

No caso dos sais potássicos, a granulometria da amostra deve ser suficientemente fina para que se obtenha para análise uma amostra representativa; é recomendado para estes produtos o cumprimento do prescrito no ponto 6, alínea (a), do método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra*

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 10 g da amostra preparada (5 g para os sais de potássio que contenham mais de 50 % de óxido de potássio). Introduzir esta amostra para ensaio num copo de 600 ml com cerca de 400 ml de água.

Levar à ebulição e deixar ferver durante trinta minutos. Arrefecer, transferir quantitativamente para um balão graduado de 1 000 ml, perfazer o volume, homogeneizar e filtrar para um recipiente seco.

▼B

Rejeitar os primeiros 50 ml de filtrado (ver no ponto 7.6, a nota relativa ao modo operatório).

7.2. *Preparação da alíquota para a precipitação*

Tomar com uma pipeta uma alíquota do filtrado que contenha de 25 a 50 mg de potássio (ver quadro 3) e colocá-la num copo de 250 ml. Se necessário, completar com água a 50 ml.

Para evitar possíveis interferências, juntar 10 ml da solução de EDTA (4.5), algumas gotas de solução de fenolftaleína (4.4) e, agitando, uma solução de hidróxido de sódio (4.3), gota a gota, até coloração vermelha e, finalmente, mais algumas gotas de hidróxido de sódio para garantir um excesso (geralmente, 1 ml é suficiente para neutralizar a amostra e assegurar um excesso).

Para eliminar a maior parte do amoníaco [ver ponto 7.6, alínea (b) da nota relativa ao modo operatório], ferver suavemente durante quinze minutos.

Adicionar, se necessário, água até atingir um volume de 60 ml.

Levar a solução a ebulição, retirar o copo da fonte de calor e juntar 10 ml de formaldeído (4.1). Juntar algumas gotas de fenolftaleína e, se necessário, ainda algumas gotas de hidróxido de sódio até coloração vermelha bem nítida. Tapar o copo com um vidro de relógio e colocá-lo num banho de vapor durante 15 minutos.

7.3. *Tara do cadinho*

Secar o cadinho filtrante (ver ponto 5 «Aparelhos e Utensílios») até obter uma massa constante (cerca de 15 minutos) na estufa regulada para 120 °C (5.4).

Deixar arrefecer o cadinho num exsicador e tará-lo.

7.4. *Precipitação*

Retirar o copo do banho de vapor e, agitando sempre, juntar gota a gota 10 ml da solução de TFBS (4.6). Esta adição efectua-se em cerca de dois minutos. Esperar pelo menos 10 minutos antes de filtrar.

7.5. *Filtração e lavagem*

Filtrar sob vácuo no cadinho tarado, lavar o copo com a solução de lavagem (4.7), lavar o precipitado três vezes com a referida solução (60 ml no total) e duas vezes com 5 a 10 ml de água.

Secar completamente o precipitado.

7.6. *Secagem e pesagem*

Limpar o exterior do cadinho com papel de filtro. Colocar o cadinho com o seu conteúdo na estufa durante uma hora e meia a uma temperatura de 120 °C. Deixá-lo arrefecer num exsicador até temperatura ambiente e pesar rapidamente.

Nota relativa ao modo operatório

a) Se o filtrado for de cor escura, transferir, com uma pipeta, uma alíquota contendo no máximo 100 mg de K_2O para um balão graduado de 100 ml, adicionar água de bromo e levar à ebulição para eliminar o excesso de bromo. Após arrefecimento, perfazer o volume, filtrar e determinar quantitativamente o potássio numa alíquota do filtrado.

b) No caso de o azoto amoniacal estar ausente, ou presente apenas em fraca quantidade, não é necessário ferver durante 15 minutos.

7.7. *Alíquotas a tomar para a precipitação e factores de conversão*

Quadro 3

Para o método 4

% K_2O no adubo	% K no adubo	Amostra para análise (g)	Amostra da solução de extracção para diluição (ml)	Diluição (a ml)	Alíquotas a tomar para a precipitação (ml)	Factor de conversão (F) $\frac{\%\ K_2O}{g\ TFBK}$	Factor de conversão (F′) $\frac{\%\ K}{g\ TFBK}$
5-10	4,2-8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624

▼B

% K_2O no adubo	% K no adubo	Amostra para análise (g)	Amostra da solução de extracção para diluição (ml)	Diluição (a ml)	Alíquotas a tomar para a precipitação (ml)	Factor de conversão (F) $\frac{\%\ K_2O}{g\ TFBK}$	Factor de conversão (F′) $\frac{\%\ K}{g\ TFBK}$
20-50	16,6-41,5	10	quer —		10	131,400	109,060
			quer 50	250	50	131,400	109,060
mais de 50	mais de 41,5	5	quer —	—	10	262,800	218,120
			quer 50	250	50	262,800	218,120

7.8. *Ensaio em branco*

Para cada série de determinações, efectuar um ensaio em branco, empregando unicamente os reagentes nas proporções utilizadas na análise, e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.9. *Ensaio de controlo*

Efectuar, a fim de controlar a técnica analítica, uma determinação sobre uma alíquota de uma solução aquosa de cloreto de potássio, contendo no máximo 40 mg de K_2O.

8. **Expressão do resultado**

Se se utilizarem as amostras para análise e as diluições indicadas no quadro 3, a fórmula que se aplica é a seguinte:

$$\%\ K_2O \text{ no adubo} = (A - a) \times F$$

ou

$$\%\ K \text{ no adubo} = (A - a) \times F'$$

em que:

A =massa, em g, do precipitado obtido com a amostra,

a =massa, em g, do precipitado obtido no ensaio em branco,

F e F′ =factores (ver quadro 3).

Com amostras e diluições diferentes das do quadro 3, a fórmula que se aplica é a seguinte:

$$K_2O \text{ no adubo} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

ou

$$K \text{ no adubo} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

em que:

f = factor de conversão do TFBK em K_2O = 0,1314,

f′ = factor de conversão do TFBK em K = 0,109,

D = factor de diluição,

M = massa, em g, da amostra para análise.

▼B

Método 5

Sem objecto

Método 6

Cloro

Método 6.1

Determinação dos cloretos na ausência de matérias orgânicas

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação dos cloretos na ausência de matérias orgânicas.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se a todos os adubos isentos de matérias orgânicas.

3. **Resumo do processo**

Os cloretos dissolvidos em água são precipitados em meio ácido por uma solução-padrão de nitrato de prata em excesso. O excesso é titulado por uma solução de tiocianato de amónio em presença de sulfato de amónio férrico (método de Volhard).

4. **Reagentes**

Água destilada ou desmineralizada, isenta de cloretos.

4.1. Nitrobenzeno ou éter dietílico

4.2. Ácido nítrico: 10 mol/l

4.3. *Solução de indicador*

Dissolver em água 40 g de sulfato de amónio férrico $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ e perfazer o volume a 1 litro.

4.4. *Solução-padrão de nitrato de prata: 0,1 mol/l*

Preparação

Como este sal é higroscópico e não pode ser seco sem risco de decomposição, é aconselhável pesar cerca de 9 g, dissolver em água e levar ao volume de 1 litro. Ajustar ao título de 0,1 mol/l por titulação com $AgNO_3$ 0,1 mol/l.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Agitador rotativo regulado para 35/40 rotações por minuto

5.2. Buretas

5.3. Um balão graduado de 500 ml

5.4. Frasco cónico (Erlenmeyer) de 250 ml

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra e preparação da solução*

Introduzir 5 g da amostra, pesados com uma aproximação de 0,001 g, num balão graduado de 500 ml e juntar 450 ml de água. Misturar durante 30 minutos no agitador (5.1); perfazer a 500 ml com água destilada, homogeneizar e filtrar para um copo.

7.2. *Determinação*

Tomar uma alíquota do filtrado que não contenha mais de 0,150 g de cloreto, por exemplo, 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) ou 100 ml (1 g). Se se tomar uma quantidade inferior a 50 ml, deve completar-se a 50 ml com água destilada.

Adicionar 5 ml de ácido nítrico 10 mol/l (4.2), 20 ml de solução de indicador (4.3) e duas gotas de solução-padrão de tiocianato de

▼B

amónio (este último reagente é tomado da bureta que foi ajustada a zero para esse efeito).

Adicionar seguidamente, com uma bureta, solução-padrão de nitrato de prata (4.4) até um excesso de 2 a 5 ml. Juntar 5 ml de nitrobenzeno ou 5 ml de éter dietílico (4.1) e agitar bem a fim de aglutinar o precipitado. Titular o excesso de nitrato de prata com o tiocianato de amónio 0,1 mol/l (4.5) até à aparição de uma cor vermelha--acastanhada que persista após uma ligeira agitação.

Nota

O nitrobenzeno ou o éter dietílico (mas sobretudo o nitrobenzeno) impedem que o cloreto de prata reaja com os iões tiocianato. Desta maneira obtém-se uma viragem muito nítida.

7.3. *Ensaio em branco*

Fazer um ensaio em branco (omitindo a amostra) nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. *Ensaio de controlo*

Antes da efectuar a determinação, controlar a execução correcta da técnica utilizando uma solução recentemente preparada de cloreto de potássio que contenha uma quantidade conhecida da ordem de 100 mg de cloreto.

8. **Expressão do resultado**

Exprimir o resultado da análise em percentagem de cloreto contido na amostra tal como recebida para análise.

Calcular a percentagem de cloreto (Cl) pela fórmula:

$$\% \text{ cloreto} = 0{,}003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

em que:

V_z = número de ml de nitrato de prata 0,1 mol/l,

V_{cz} = número de ml de nitrato de prata 0,1 mol/l utilizados no ensaio em branco,

V_a = número de ml de tiocianato de amónio 0,1 mol/l,

V_{ca} = número de ml de tiocianato de amónio 0,1 mol/l utilizados no ensaio em branco,

M = massa, em g, da amostra tomada (7.2).

Método 7

Granulometria

Método 7.1

Determinação da granulometria a seco

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação da finura da moagem em seco.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente aos adubos CE para os quais está prevista a indicação da finura com peneiros de malha de 0,63 mm e 0,16 mm.

3. **Resumo do processo**

Por peneiração mecânica, determinam-se as quantidades de produto de granulometria superior a 0,63 mm e compreendida entre 0,16 mm e 0,63 mm e calcula-se a percentagem de finura da moagem.

4. **Aparelhos e utensílios**

4.1. Aparelho mecânico de peneiração

▼B

4.2. Peneiros com aberturas de malha respectivamente de 0,16 mm e 0,63 mm das séries normalizadas (20 cm de diâmetro e 5 cm de altura)

5. **Técnica**

Pesar, com a aproximação de 0,05 g, 50 g da substância. Adaptar os dois peneiros ao recipiente de recolha do aparelho de peneirar (4.1), colocando o peneiro de malhas maiores por cima. Colocar a amostra para análise no peneiro de cima. Peneirar durante 10 minutos e retirar a fracção recolhida no fundo. Pôr novamente o aparelho a funcionar e verificar se após um minuto a quantidade recolhida sobre o fundo não é superior a 250 mg. Repetir a operação (um minuto de cada vez) até a quantidade recolhida ser inferior a 250 mg. Pesar separadamente a quantidade retida por cada um dos peneiros.

6. **Expressão do resultado**

$$\% \text{ finura da amostra com o peneiro de } 0{,}63 \text{ mm} = (50 - M_1) \times 2$$

$$\% \text{ finura da amostra com o peneiro de } 0{,}16 \text{ mm} = [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$$

em que:

M_1 = massa, em g, dos resíduos retidos no peneiro 0,63 mm.

M_2 = massa, em g, dos resíduos retidos no peneiro de 0,16 mm.

Tendo a parte retida no peneiro de aberturas de 0,63 mm sido já eliminada.

Os resultados são arredondados para a unidade superior.

Método 7.2

Determinação da granulometria dos fosfatos naturais macios

1. **Objectivo**

O presente método destina-se a estabelecer um método de determinação da finura da moagem dos fosfatos naturais macios.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se exclusivamente aos fosfatos naturais macios.

3. **Resumo do processo**

Dada a extrema finura que convém determinar, a peneiração a seco é difícil de praticar porque as partículas mais finas tendem a aglomerar-se. É por isso que se recorre à peneiração por via húmida.

4. **Reagentes**

Solução de hexametafosfato de sódio: 1 %.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Peneiros com abertura de malha de, respectivamente, 0,063 e 0,125 mm, das séries normalizadas (20 cm de diâmetro e 5 cm de altura); recipientes de recolha

5.2. Funil de vidro de 20 cm de diâmetro com um suporte

5.3. Copos de 250 ml

5.4. Estufa de secagem

6. **Técnica analítica**

6.1. *Amostragem*

Pesar, com a aproximação de 0,05 g, 50 g da substância. Lavar com água os dois lados do peneiro e colocar o peneiro de malha de 0,125 mm por cima do peneiro de 0,063 mm.

6.2. *Técnica*

Colocar a amostra para análise no peneiro de cima. Peneirar sob um pequeno jacto de água fria (pode utilizar-se água da torneira) até que esta esteja praticamente límpida ao passar. Ter o cuidado de garantir que o caudal do jacto seja tal que o peneiro inferior não se encha de água.

▼B

Quando o resíduo no peneiro superior parecer mais ou menos constante, retirar este peneiro e guardá-lo, entretanto, num recipiente de recolha.

Continuar a peneiração húmida sobre o peneiro inferior durante alguns minutos, até que a água passe praticamente límpida.

Voltar a colocar o peneiro de 0,125 mm por cima do peneiro de 0,063 mm. Transferir o eventual depósito existente no fundo do recipiente de recolha para o peneiro superior e retomar a peneiração húmida sob um pequeno jacto de água até que esta se tenha tornado novamente límpida.

Transferir quantitativamente cada um dos resíduos para um copo diferente, servindo-se do funil. Repô-los em suspensão enchendo os copos com água. Após cerca de um minuto de repouso, decantar, eliminando o mais possível a água.

Colocar os copos na estufa a 105 °C durante duas horas.

Deixar arrefecer, retirar os resíduos com o auxílio de um pincel e pesá-los.

7. **Expressão do resultado**

Os resultados são arredondados para a unidade superior.

% finura do resíduo retido no peneiro de 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

% finura do resíduo retido no peneiro de 0,063 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

em que:

M_1 = massa, em g, do resíduo retido no peneiro de 0,125 mm,

M_2 = massa, em g, do resíduo retido no peneiro de 0,630 mm.

8. **Observações**

Se no fim da peneiração se observar a presença de grumos, convém recomeçar a análise da forma seguinte.

Lentamente, deitar 50 g da amostra dentro de um frasco de 1 litro contendo 500 ml da solução de hexametafosfato de sódio, mexendo continuamente. Rolhar o frasco e agitar vigorosamente à mão para desagregar os grumos. Transferir toda a suspensão para o peneiro superior e lavar o frasco cuidadosamente. Prosseguir a análise segundo o método 6.2.

Método 8

Nutrientes secundários

Método 8.1

Extracção do cálcio total, do magnésio total, do sódio total e do enxofre total presente sob a forma de sulfato

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção do cálcio total, do magnésio total e do sódio total, assim como de extracção do enxofre total presente sob a forma de sulfato, de modo a apenas efectuar uma só extracção para a determinação de cada um destes nutrientes.

2. **Âmbito de aplicação**

O método aplica-se aos adubos CE em relação aos quais o presente regulamento prevê a declaração do cálcio total, do magnésio total, do sódio total e do enxofre total presente sob a forma de sulfato.

3. **Resumo do processo**

Solubilização mediante a ebulição em ácido clorídrico diluído.

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido clorídrico diluído*

1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

▼B

5. **Aparelhos e utensílios**

Placa de aquecimento eléctrica de temperatura regulável.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

As extracções do cálcio, do magnésio, do sódio e do enxofre sob a forma de sulfato serão efectuadas numa amostra para ensaio de 5 g, pesada com a precisão de 1 mg.

No entanto, quando o adubo contiver mais de 15 % de enxofre (S), ou seja, 37,5 % de SO_3 e mais de 18,8 % de cálcio (Ca), ou seja, 26,3 % de CaO, a extracção do cálcio e do enxofre será efectuada num amostra para ensaio de 1 g, pesada com a precisão de 1 mg. Colocar a amostra para ensaio num copo de 600 ml.

7.2. *Preparação da solução*

Adicionar cerca de 400 ml de água e 50 ml de ácido clorídrico diluído (4.1), em pequenas porções e com precaução se o produto contiver uma quantidade importante de carbonatos. Levar a ebulição durante 30 minutos. Deixar arrefecer, agitando de vez em quando. Decantar quantitativamente para um balão graduado de 500 ml. Perfazer o volume com água e homogeneizar. Filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco, rejeitando a primeira porção. O extracto deve ser perfeitamente límpido. Fechar o recipiente com uma rolha no caso de o filtrado não ser utilizado imediatamente.

Método 8.2

Extracção do enxofre total presente sob diversas formas

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção do enxofre total presente nos adubos sob forma elementar e/ou sob diversas formas.

2. **Âmbito de aplicação**

O método aplica-se aos adubos CE para os quais o presente regulamento prevê a declaração do enxofre total quando este elemento estiver presente sob formas diferentes (elementar, tiossulfato, sulfito, sulfato).

3. **Resumo do processo**

Transformação em meio alcalino do enxofre elementar em polissulfuretos e tiossulfato, seguida de uma oxidação destes últimos e dos sulfitos eventualmente presentes, pelo peróxido de hidrogénio. As diferentes formas de enxofre são assim levadas ao estado de sulfato que é determinado por precipitação do sulfato de bário (método 8.9).

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido clorídrico diluído:*

1 volume de ácido clorídrico (d = 1,18) com 1 volume de água.

4.2. Solução de hidróxido de sódio contendo, pelo menos, 30 % de NaOH (d = 1,33)

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio a 30 % em massa

4.4. Solução aquosa de cloreto de bário $BaCl_2$, $2H_2O$, 122 g/l

5. **Aparelhos e utensílios**

Placa de aquecimento eléctrica de temperatura regulável.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

▼B

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

Pesar, com a precisão de 1 mg, uma quantidade de adubo que contenha entre 80 e 350 mg de enxofre (S), ou entre 200 e 875 mg de SO_3.

Regra geral (quando S < 15 %), pesar 2,5 g. Colocar a amostra para ensaio num copo de 400 ml.

7.2. *Oxidação*

Adicionar 20 ml de solução de hidróxido de sódio (4.2) e 20 ml de água. Cobrir com um vidro de relógio. Levar a ebulição durante 5 minutos sobre a placa de aquecimento (5.1). Retirar da placa. Recolher, com um jacto de água quente, o enxofre aderente às paredes do copo e ferver durante 20 minutos. Deixar arrefecer.

Adicionar por várias vezes 2 ml de peróxido de hidrogénio (4.3) até deixar de haver uma reacção visível. Em geral, são necessários 6 a 8 ml de peróxido de hidrogénio. Deixar prosseguir a oxidação durante 1 hora. De seguida, ferver durante 30 minutos. Deixar arrefecer.

7.3. *Preparação da solução para ensaio*

Adicionar cerca de 50 ml de água e 50 ml da solução de ácido clorídrico (4.1).

— Se o teor de enxofre (S) for inferior a 5 %:

filtrar, recolhendo a solução num copo de 600 ml. Lavar várias vezes o resíduo no filtro com água fria. No fim da lavagem, verificar a ausência de sulfato nas últimas gotas do filtrado através de uma solução de cloreto de bário (4.4). O filtrado deve ser perfeitamente límpido. A determinação dos sulfatos efectuar-se-á na totalidade do filtrado segundo o método 8.9.

— Se o teor de enxofre (S) for superior a 5 %:

transferir quantitativamente o conteúdo do copo para um balão volumétrico de 250 ml, perfazer o volume com água e homogeneizar. Filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco; o filtrado deve ser perfeitamente límpido. Rolhar no caso de a solução não ser utilizada imediatamente. A determinação dos sulfatos efectuar-se-á numa alíquota desta solução por precipitação sob a forma de sulfato de bário (método 8.9).

Método 8.3

Extracção das formas solúveis em água do cálcio, do magnésio, do sódio e do enxofre

(sob a forma de sulfatos)

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção das formas solúveis em água do cálcio, do magnésio, do sódio e do enxofre presente sob a forma de sulfato, de modo a que a mesma extracção possa ser utilizada para determinar cada nutriente necessário.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se unicamente aos adubos em relação aos quais o Anexo I prevê a declaração das formas solúveis em água do cálcio, do magnésio, do sódio e do enxofre presente sob a forma de sulfato.

3. **Resumo do processo**

Os nutrientes são dissolvidos em água fervente.

4. **Reagentes**

Água destilada ou água desmineralizada de qualidade equivalente.

5. **Aparelhos e utensílios**

Placa de aquecimento eléctrica de temperatura regulável.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

▼B

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

a) Adubos que não contenham enxofre ou adubos que contenham simultaneamente, no máximo, 3 % de enxofre (S) (= 7,5 % SO_3) e, no máximo, 4 % de cálcio (Ca) (= 5,6 % CaO): pesar 5 g de adubo, com a precisão de 1 mg.

b) Adubos que contenham mais de 3 % de enxofre (S) e mais de 4 % de cálcio (Ca): pesar 1 g de adubo, com a precisão de 1 mg.

Colocar a amostra para ensaio num copo de 600 ml.

7.2. *Preparação da solução*

Adicionar cerca de 400 ml de água e levar a ebulição durante 30 minutos. Deixar arrefecer, agitando de vez em quando, e decantar quantitativamente para um balão graduado de 500 ml. Perfazer o volume com água e homogeneizar.

Filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco. Rejeitar as primeiras porções do filtrado. O filtrado deve ser totalmente límpido.

Rolhar no caso de a solução não ser utilizada imediatamente.

Método 8.4

Extracção do enxofre solúvel em água quando o enxofre estiver presente sob diversas formas

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção do enxofre solúvel em água quando este estiver presente no adubo sob diversas formas.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos adubos para os quais o Anexo I prevê a declaração do trióxido de enxofre solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

O enxofre é dissolvido em água fria e depois transformado em sulfato por oxidação pelo peróxido de hidrogénio em meio alcalino.

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido clorídrico diluído*

1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Solução de hidróxido de sódio contendo, pelo menos, 30 % de NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml)

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio a 30 % em massa

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Balão graduado de 500 ml (Stohmann)

5.2. Agitador rotativo regulado para 30/40 rotações por minuto

5.3. Placa de aquecimento eléctrica de temperatura regulável

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

a) Adubos que contenham simultaneamente, no máximo, 3 % de enxofre (S) (= 7,5 % SO_3) e, no máximo, 4 % de cálcio (Ca) (= 5,6 % CaO): pesar 5 g de adubo, com a precisão de 1 mg.

b) Adubos que contenham mais de 3 % de enxofre (S) e mais de 4 % de cálcio (Ca): pesar 1 g de adubo, com a precisão de 1 mg.

Colocar a amostra para ensaio num balão de 500 ml (5.1.).

7.2. *Preparação da solução*

Adicionar cerca de 400 ml de água, rolhar e agitar (5.2) durante 30 minutos. Perfazer o volume com água e homogeneizar. Filtrar através

▼B

de um filtro seco para um recipiente seco. Rolhar no caso de a solução não ser utilizada imediatamente.

7.3. *Oxidação da parte alíquota a analisar*

Tomar uma parte alíquota da solução de extracção não excedendo 50 ml e, se possível, contendo entre 20 e 100 mg de enxofre (S).

Se necessário, juntar água até obter cerca de 50 ml. Adicionar 3 ml de solução de hidróxido de sódio (4.2) e 2 ml de solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Cobrir com um vidro de relógio e ferver suavemente durante uma hora sobre a placa de aquecimento (5.3). Adicionar por várias vezes 1 ml de solução de peróxido de hidrogénio enquanto houver reacção (5 ml no máximo).

Deixar arrefecer. Retirar o vidro de relógio e lavar a sua parte inferior para o copo. Adicionar cerca de 20 ml de ácido clorídrico diluído (4.1). Juntar água até obter cerca de 300 ml.

A determinação dos sulfatos efectuar-se-á na totalidade da solução oxidada segundo o método 8.9.

Método 8.5

Extracção e determinação do enxofre elementar

Aviso

O presente método de análise utiliza dissulfureto de carbono (CS_2). Tal exige disposições de segurança especiais, nomeadamente:

— o armazenamento do CS_2,

— o equipamento de protecção do pessoal,

— a higiene do trabalho,

— a prevenção de incêndios e explosões,

— a eliminação do reagente.

A aplicação do método exige um pessoal altamente qualificado, bem como um equipamento de laboratório apropriado.

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção e determinação do enxofre elementar contido nos adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos adubos CE em relação aos quais o Anexo I prevê a declaração do enxofre total sob a forma elementar.

3. **Resumo do processo**

Após eliminação dos compostos solúveis, extracção do enxofre elementar com dissulfureto de carbono e determinação gravimétrica do enxofre extraído.

4. **Reagentes**

Dissulfureto de carbono.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Balão de extracção de 100 ml com tampa esmerilada

5.2. Aparelho de Soxhlet com os respectivos cartuchos filtrantes

5.3. Evaporador rotativo sob vácuo

5.4. Estufa eléctrica, dotada de ventilação, regulada a 90 ± 2 °C

5.5. Placas de Petri em porcelana, com um diâmetro de 5 a 7 cm e uma altura de bordo que não exceda 5 cm

5.6. Placa de aquecimento eléctrica de temperatura regulável

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

▼B

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

Pesar 5 a 10 g da amostra com a precisão de 1 mg e colocá-los num cartucho de um aparelho de Soxhlet (5.2).

7.2. *Extracção do enxofre*

O conteúdo do cartucho é lavado cuidadosamente com água quente para eliminar todos os compostos solúveis. Seca-se na estufa a 90 °C (5.4) durante pelos menos 1 hora. Colocar o filtro no aparelho de Soxhlet (5.2).

Colocar algumas esferas de vidro no balão do aparelho (5.1) e pesá-lo (P_0), em seguida acrescentar 50 ml de dissulfureto de carbono (4.1).

Ligar o aparelho e deixar que o enxofre elementar seja extraído durante 6 horas. Desligar a fonte de calor e, após arrefecimento, retirar o balão. Adaptar o balão ao evaporador rotativo (5.3) e evaporar até que o conteúdo do balão esteja solidificado sob forma em massa esponjosa.

Secar o balão na estufa a 90 °C (5.4) (em geral é necessário uma hora) até obter uma massa constante (P_1).

7.3. *Determinação da pureza do enxofre elementar*

Determinadas substâncias podem ter sido extraídas pelo dissulfureto de carbono simultaneamente com o enxofre elementar. A pureza do enxofre elementar determina-se do seguinte modo:

Após ter homogeneizado, o melhor possível, o conteúdo do balão, tomar 2 a 3 g de substância que serão pesados com a precisão de 1 mg (n). Colocar a substância pesada na placa de Petri (5.5). Pesar o conjunto (P_2). Colocá-lo sobre a placa de aquecimento (5.6) regulada de modo a não exceder 220 °C para não provocar a combustão do enxofre. Prosseguir a sublimação durante 3 a 4 horas até obter uma massa constante (P_3).

Nota

Para determinados adubos, pode não ser necessário determinar o grau de pureza do enxofre. Neste caso, omitir o passo 7.2.

8. **Expressão dos resultados**

A percentagem de enxofre elementar (S) contida no adubo é igual a:

$$\text{S impuro (\%) do adubo} = \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100$$

$$\text{Pureza do enxofre extraído (\%)} = \frac{P_2 - P_1}{n} \times 100$$

$$\text{S puro (\%) do adubo} = \frac{(P_1 - P_0)(P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100$$

em que:

m = massa da amostra para ensaio do adubo, em g.

P_0 = massa do balão de Soxhlet, em g.

P_1 = massa do balão de Soxhlet e do enxofre impuro após secagem.

n = massa de enxofre impuro a ser purificado, em g.

P_2 = massa da placa de Petri.

P_3 = massa da placa de Petri, após sublimação do enxofre.

▼B

Método 8.6

Determinação manganimétrica do cálcio extraído após precipitação sob a forma de oxalato

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do cálcio nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos adubos CE em relação aos quais o Anexo I prevê a declaração do cálcio total e/ou solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Precipitação do cálcio contido numa alíquota da solução de extracção sob a forma de oxalato, que é determinado por titulação utilizando permanganato de potássio.

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido clorídrico diluído*

1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. *Ácido sulfúrico diluído (1 : 10)*

1 volume de ácido sulfúrico (d_{20} = 1,84 g/ml) com 10 volumes de água.

4.3. *Solução diluída de hidróxido de amónio (1 : 1)*

1 volume de hidróxido de amónio (d_{20} = 0,88 g/ml) com 1 volume de água.

4.4. Solução saturada de oxalato de amónio [$(NH_4)_2\ C_2O_4\ H_2O$] a temperatura ambiente (cerca de 40 g/l).

4.5. Solução de ácido cítrico a 30 % (m/v)

4.6. Solução de cloreto de amónio a 5 % (m/v)

4.7. Solução de azul de bromotimol a 0,1 % (m/v) em etanol a 95 %

4.8. Solução de verde de bromocresol a 0,04 % (m/v) em etanol a 95 %

4.9. Solução-padrão de permanganato de potássio 0,02 mol/l

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Cadinho filtrante de vidro sinterizado com uma porosidade de 5 a 20 μ

5.2. Banho-maria

6. **Preparação da alíquota a analisar**

Por meio de uma pipeta, tomar uma alíquota da solução de extracção, obtida por um dos métodos 8.1 ou 8.3, contendo entre 15 e 50 mg de Ca (= 21 e 70 mg de CaO). Seja v_2 o volume desta alíquota. Transferi--la para um copo de 400 ml. Se necessário, neutralizar [viragem do verde a azul do indicador (4.7)] com algumas gotas de solução de hidróxido de amónio (4.3).

Adicionar 1 ml da solução de ácido cítrico (4.5) e 5 ml de solução de cloreto de amónio (4.6).

7. **Precipitação do oxalato de cálcio**

Adicionar cerca de 100 ml de água. Levar a ebulição, adicionar 8 a 10 gotas da solução de indicador (4.8) e, lentamente, 50 ml de uma solução quente de oxalato de amónio (4.4). Caso se forme um precipitado, dissolvê-lo adicionando algumas gotas de ácido clorídrico (4.1). Neutralizar muito lentamente com a solução de hidróxido de amónio (4.3), agitando continuamente até obter um pH de 4,4 a 4,6 [viragem do verde a azul do indicador (4.8)]. Colocar o copo num banho-maria em ebulição (5.2) durante cerca de 30 minutos.

Retirar o copo do banho, deixar repousar durante uma hora e filtrar pelo cadinho (5.1).

8. **Titulação do oxalato precipitado**

Lavar o copo e o cadinho até à eliminação completa do excesso de oxalato de amónio (o que se pode verificar pela ausência de cloreto na água de lavagem). Colocar o cadinho no copo de 400 ml e

▼B

dissolver o precipitado com 50 ml de ácido sulfúrico quente (4.2). Adicionar água até obter um volume de cerca de 100 ml. Levar à temperatura de 70 a 80 °C e titular, gota a gota, com uma solução de permanganato (4.9) até obter uma cor rosa que se mantém durante um minuto. Seja n esse volume.

9. **Expressão dos resultados**

O teor de cálcio (Ca) do adubo é igual a:

$$\text{Ca } (\%) = n \times 0{,}2004 \times \frac{t}{0{,}02} \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

em que:

n = número de ml de permanganato utilizados,

m = massa da amostra para ensaio em g,

v_2 = volume da alíquota em ml,

v_1 = volume da solução de extracção em ml,

t = concentração da solução de permanganato em moles por litro.

CaO (%) = Ca (%) × 1,400

Método 8.7

Determinação do magnésio por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do magnésio nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos de adubos CE obtidos pelos métodos 8.1 e 8.3, relativamente aos quais se prevê a declaração do magnésio total e/ou do magnésio solúvel em água à excepção dos seguintes adubos que figuram no Anexo I D relativo aos nutrientes secundários:

— tipo 4 (kieserite),

— tipo 5 (sulfato de magnésio) e tipo 5.1 (solução de sulfato de magnésio),

— e à excepção do seguinte adubo que figura no Anexo I A.3 relativo aos adubos potássicos:

— tipo 7 (kieserite com sulfato de potássio)

— aos quais se aplicará o método 8.8.

O presente método é aplicável a todos os extractos de adubos que contenham elementos em tal quantidade que haja o risco de interferirem na determinação complexométrica do magnésio.

3. **Resumo do processo**

Após diluição conveniente do extracto, determinação do magnésio por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. Ácido clorídrico, solução 1 mol/l

4.2. Ácido clorídrico, solução 0,5 mol/l

4.3. *Solução-padrão de magnésio a 1,00 mg por ml*

4.3.1. Dissolver 1,013 g de sulfato de magnésio ($MgSO_4$, $7H_2O$) na solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2)

4.3.2. Pesar 1,658 g de óxido de magnésio (MgO), previamente calcinado para eliminar quaisquer vestígios de carbonatação. Colocar num copo contendo 100 ml de água e 120 ml de ácido clorídrico 1 mol/l (4.1). Após dissolução, decantar quantitativamente para um balão graduado de 1 000 ml. Perfazer o volume e homogeneizar

▼B

ou

4.3.3. Solução comercial padronizada

A responsabilidade do controlo destas soluções incumbe ao laboratório.

4.4. *Solução de cloreto de estrôncio*

Dissolver 75 g de cloreto de estrôncio ($SrCl_2$ $6H_2O$) numa solução de ácido clorídrico (4.2) e perfazer o volume a 500 ml com a mesma solução de ácido.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica provido de uma lâmpada de magnésio regulada para 285,2 nm.

Chama de ar-acetileno.

6. **Preparação da amostra**

Ver métodos 8.1 e 8.3.

7. **Técnica**

7.1. Se o adubo tiver um teor declarado de magnésio (Mg) superior a 6 % (= 10 % de MgO), tomar 25 ml (V_1) da solução de extracção (6). Transferir para um balão graduado de 100 ml, perfazer o volume com água e homogeneizar. O factor de diluição é $D_1 = 100/V_1$

7.2. Tomar com uma pipeta 10 ml da solução de extracção (6) ou da solução (7.1). Transferir para um balão graduado de 200 ml. Perfazer o volume com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Factor de diluição: 200/10

7.3. Diluir esta solução (7.2) com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) para obter uma concentração que se situe no intervalo de medição óptimo do espectrómetro (5.1). V_2 é o volume da amostra em 100 ml. O factor de diluição é $D_2 = 100/V_2$

A solução final deve conter 10 % v/v da solução de cloreto de estrôncio (4.4).

7.4. *Preparação da solução em branco*

Preparar uma solução em branco, repetindo todo o processo desde a extracção (métodos 8.1 ou 8.3), omitindo unicamente a amostra para ensaio de adubo.

7.5. *Preparação das soluções de calibração*

Diluindo a solução-padrão (4.3) com o ácido clorídrico 0,5 mol/l, preparar, pelo menos, 5 soluções de calibração de concentrações crescentes que se situem no intervalo de medição óptimo do aparelho (5.1).

Estas soluções deverão conter 10 % v/v da solução de cloreto de estrôncio (4.4).

7.6. *Medições*

Preparar o espectrómetro (5.1) para um comprimento de onda de 285,2 nm.

Pulverizar sucessivamente as soluções de calibração (7.5), a solução a medir (7.3) e a solução em branco (7.4), lavando o instrumento com a solução cuja medição se efectuará de seguida. Repetir 3 vezes esta operação. Traçar a curva de calibração utilizando em ordenadas as absorvâncias médias de cada uma das calibrações (7.5) e em abcissas a concentração correspondente de magnésio expressa em µg/ml. A partir desta, determinar a concentração de magnésio na solução de ensaio (7.3), X_s e na concentração da solução em branco (7.4), X_b.

8. **Expressão dos resultados**

Calcular a quantidade de magnésio (Mg) ou de óxido de magnésio (MgO) da amostra a partir das soluções de calibração, tendo em conta o ensaio em branco.

▼B

A percentagem de magnésio (Mg) contida no adubo é igual a:

$$Mg\ (\%) = \frac{(X_s - X_b)\ D_1(200/10)\ D_2\ 500.100}{1000.1000\ M}$$

em que:

X_s = concentração da solução a analisar registada na curva de calibração, em µg/ml.

X_b = concentração da solução em branco registada na curva de calibração, em µg/ml.

D_1 = factor de diluição, caso se realize a diluição (7.1.).

— É igual a 4, caso se tome 25 ml.

— É igual a 1, caso não se efectue esta diluição.

— D_2 = factor de diluição do ponto 7.3.

— M = massa da amostra para ensaio aquando da extracção, em g.

— MgO (%) = Mg (%)/0,6.

Método 8.8

Determinação do magnésio por complexometria

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do magnésio nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos seguintes extractos de adubos CE para os quais se prevê a determinação do magnésio total e/ou do magnésio solúvel em água:

— adubos que figuram no Anexo I: adubos elementares azotados, tipo 1b + 1c (nitrato de cálcio e de magnésio), tipo 7 (sulfonitrato de magnésio), tipo 8 (adubos azotados com magnésio) e os adubos elementares potássicos, tipo 2 (cainite enriquecida), tipo 4 (cloreto de potássio contendo magnésio), tipo 6 (sulfato de potássio contendo sal de magnésio),

— adubos que figuram no Anexo I D relativo aos nutrientes secundários.

3. **Resumo do processo**

Dissolução do magnésio por um dos métodos 8.1 e/ou 8.3. Primeira titulação: com EDTA do Ca e Mg na presença do negro de eriocromo T. Segunda titulação: com EDTA do Ca em presença de calceína ou de ácido calconcarbónico. Determinação do magnésio por diferença.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução-padrão de magnésio 0,05 mol/l:*

4.1.1. Dissolver 1,232 g de sulfato de magnésio ($MgSO_4\ 7H_2O$) na solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.11) e perfazer o volume de 100 ml com este mesmo ácido

ou

4.1.2. Pesar 2,016 g de óxido de magnésio, previamente calcinado de modo a eliminar qualquer vestígio de carbonatação. Colocar num copo com 100 ml de água

Adicionar, agitando, cerca de 120 ml de ácido clorídrico, aproximadamente 1 mol/l (4.12).

Após dissolução, transferir quantitativamente para um balão graduado de 1 000 ml. Perfazer o volume e homogeneizar.

1 ml destas soluções deve conter 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO).

Incumbe aos laboratórios controlar o título desta solução-padrão.

▼B

4.2. *Solução 0,05 molar de EDTA*

Pesar 18,61 g de sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiaminotetracético ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8,2H_2O$) que se colocam num copo de 1 000 ml e que se dissolvem em 600 a 800 ml de água. Transferir a solução quantitativamente para um balão graduado de 1 000 ml. Perfazer o volume e homogeneizar. Aferir esta solução com a solução-padrão (4.1), tomando 20 ml desta última e titulando pela técnica analítica descrita em 7.2.

1 ml da solução de EDTA deve corresponder a 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO) e a 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) (ver observações 10.1 e 10.6).

4.3. *Solução-padrão de cálcio 0,05 molar*

Pesar 5,004 g de carbonato de cálcio seco. Colocar num copo com 100 ml de água. Adicionar progressivamente, agitando, 120 ml de ácido clorídrico aproximadamente 1 mol/l (4.12).

Levar a ebulição para expulsar o dióxido de carbono, arrefecer, transferir quantitativamente para um balão graduado de 1 l, perfazer o volume com água e homogeneizar. Aferir esta solução com a solução de EDTA (4.2), seguindo a técnica analítica (7.3). 1 ml desta solução deve conter 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) e corresponder a 1 ml da solução 0,05 molar de EDTA (4.2).

4.4. *Indicador de calceína*

Misturar cuidadosamente num almofariz 1 g de calceína com 100 g de cloreto de sódio. Utilizar 0,010 g desta mistura. O indicador vira de verde a laranja. Deve titular-se até à obtenção de um laranja isento de reflexos verdes.

4.5. *Indicador de ácido calconcarbónico*

Dissolver 0,40 g de ácido calconcarbónico em 100 ml de metanol. Esta solução só se conserva durante cerca de 4 semanas. Utilizar três gotas desta solução. O indicador vira de vermelho a azul. Deve titular-se até à obtenção de um azul isento de reflexos vermelhos.

4.6. *Indicador de negro de eriocromo T*

Dissolver 0,30 g de negro de eriocromo T numa mistura de 25 ml de propanol-1 e de 15 ml de trietanolamina. Esta solução só se conserva durante cerca de 4 semanas. Utilizar três gotas desta solução. Este indicador vira de vermelho a azul e deve titular-se até obter um azul isento de reflexos vermelhos. A viragem só se dá na presença de magnésio. Se necessário, adicionar 1 ml da solução-padrão (4.1).

Na presença simultânea de cálcio e de magnésio, o EDTA complexa primeiro o cálcio e depois o magnésio. Neste caso, estes dois elementos são determinados paralelamente.

4.7. *Solução de cianeto de potássio*

Solução aquosa de KCN a 2 %. (Não pipetar com a boca e ver ponto 10.7).

4.8. *Solução de hidróxido de potássio e de cianeto de potássio*

Dissolver 280 g de KOH e 66 g de KCN em água, levar o volume a 1 litro e homogeneizar.

4.9. *Solução tampão de pH 10,5*

Num balão graduado de 500 ml, dissolver 33 g de cloreto de amónio em 200 ml de água, juntar 250 ml de hidróxido de amónio (d_{20} = 0,91 g/ml), perfazer o volume com água e homogeneizar. Controlar regularmente o pH desta solução.

4.10. Ácido clorídrico diluído: 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ /ml) com 1 volume de água.

4.11. Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,5 mol/l

4.12. Solução de ácido clorídrico aproximadamente 1 mol/l

4.13. Solução de hidróxido de sódio 5 mol/l

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Agitador magnético ou mecânico

5.2. Medidor de pH

▼B

6. **Ensaio de controlo**

Efectuar uma determinação sobre alíquotas das soluções (4.1 e 4.3) de forma a ter uma relação Ca/Mg aproximadamente igual à da solução a analisar. Para este efeito, tomar (a) ml da solução-padrão de Ca (4.3) e (b-a) ml da solução-padrão de Mg (4.1). (a) e (b) são os mililitros da solução de EDTA utilizados nas duas titulações efectuadas na solução a analisar. Esta maneira de proceder só é correcta se as soluções de EDTA, de cálcio e de magnésio forem exactamente equivalentes. Caso contrário, é necessário efectuar correcções.

7. **Preparação da solução a analisar**

Ver métodos 8.1 e 8.3.

8. **Determinação**

8.1. *Partes alíquotas a colher*

A parte alíquota conterá, tanto quanto possível, entre 9 e 18 mg de magnésio (= 15 a 30 mg de MgO).

8.2. *Titulação em presença de negro de eriocromo T*

Tomar com uma pipeta uma parte alíquota (8.1) da solução a analisar e introduzi-la num copo de 400 ml. Neutralizar o ácido em excesso com a solução de hidróxido de sódio 5 mol/l (4.12) utilizando o medidor de pH. Diluir com água até cerca de 100 ml. Adicionar 5 ml da solução--tampão (4.9). O pH medido no medidor deve ser 10,5 ± 0,1. Adicionar 2 ml da solução de cianeto de potássio (4.7) e 3 gotas de indicador negro de eriocromo T (4.6). Titular com a solução de EDTA (4.2). Agitar suavemente com o agitador (5.1) (ver os pontos 10.2, 10.3, 10.4). Seja «b» o número de ml de solução de EDTA 0,05 mol/l.

8.3. *Titulação na presença de calceína ou de ácido calconcarbónico*

Tomar com uma pipeta uma parte alíquota da solução a analisar igual à empregada para a titulação anterior e introduzi-la num copo de 400 ml. Neutralizar o ácido em excesso com a solução de hidróxido de sódio 5 mol/l (4.13) utilizando o medidor de pH. Diluir com água até cerca de 100 ml. Adicionar 10 ml de solução de KOH/KCN (4.8) e o indicador (4.4 ou 4.5). Agitando suavemente com o agitador (5.1), titular a solução de EDTA (4.2) (ver os pontos 10.2, 10.3, 10.4). Seja «a» o número de ml de solução de EDTA 0,05 mol/l.

9. **Expressão dos resultados**

Para os adubos CE que se inserem no âmbito de aplicação do método (5 g de adubo em 500 ml de extracto), o teor do adubo em percentagem é igual a:

$$\text{MgO (\%) no adubo} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

$$\text{Mg (\%) no adubo} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

em que:

a = número de ml de solução de EDTA 0,05 mol/l utilizados para a titulação na presença de calceína ou de ácido calconcarbónico,

b = número de ml da solução de EDTA 0,05 mol/l utilizados para a titulação na presença de negro de eriocromo T,

M = massa de amostra presente na parte alíquota colhida (em g),

T = 0,2016 × mol/l da solução de EDTA/0,05 (ver 4.2),

T′ = 0,1216 × mol/l da solução de EDTA/0,05 (ver 4.2)

10. **Observações**

10.1. A relação estequiométrica EDTA-metal nas análises complexométricas é sempre de 1 : 1, seja qual for a valência do metal e ainda que o EDTA seja quadrivalente. A solução de titulação de EDTA e as soluções-padrão serão, portanto, molares e não normais

10.2. Os indicadores complexométricos são muitas vezes sensíveis à acção do ar. A solução pode tornar-se mais clara durante a titulação. É preciso adicionar então uma ou duas gotas de indicador. É sobretudo

▼B

o caso para o negro de eriocromo e também para o ácido calconcarbónico

10.3. Os complexos metal-indicador são muitas vezes relativamente estáveis e a viragem pode ser demorada. As últimas gotas de EDTA devem, portanto, ser adicionadas lentamente e deve-se assegurar que não se exceda a viragem, adicionando uma gota da solução de magnésio 0,05 mol/l (4.1) ou de cálcio (4.3). Este é o caso, em especial, do complexo eriocromo-magnésio

10.4. A viragem do indicador não deve ser observada verticalmente, mas horizontalmente através da solução, e o copo deve ser colocado sobre um fundo branco numa posição favorável em relação à luz. A viragem observa-se também facilmente colocando o copo sobre um vidro fosco, iluminado moderadamente por baixo (lâmpada de 25 W)

10.5. A execução desta análise exige uma certa experiência. A tarefa envolverá, *inter alia*, as viragens das soluções-padrão 4.1 e 4.3. Aconselha-se que as determinações sejam efectuadas pelo mesmo químico do laboratório

10.6. O emprego de uma solução de EDTA de título garantido (Titrisol, Normex, por exemplo) pode simplificar o controlo da equivalência das soluções-padrão 4.1, 4.2 e 4.3

10.7. As soluções que contenham cianeto de potássio não devem ser vazadas nos esgotos sem se ter transformado previamente o cianeto em composto não nocivo, por exemplo, por oxidação pelo hipoclorito de sódio após alcalinização

Método 8.9

Determinação dos sulfatos

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do enxofre presente sob a forma de sulfato nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método aplica-se à determinação dos sulfatos presentes nas extracções efectuadas segundo os métodos 8.1, 8.2, 8.3 e 8.4.

3. **Resumo do processo**

Determinação gravimétrica sob a forma de sulfato de bário.

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido clorídrico diluído*

1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Solução de cloreto de bário $BaCl_2 2H_2O$: 122 g/l

4.3. Solução de nitrato de prata: 5 g/l

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Cadinhos de porcelana

5.2. Banho-maria

5.3. Estufa de secagem regulada para 105 °C (± 1) °C

5.4. Forno eléctrico regulado para 800 °C (± 50) °C

6. **Técnica**

6.1. *Amostra da solução*

Com o auxílio de uma pipeta, tomar de uma das soluções de extracção indicadas no ponto 2, uma parte alíquota contendo entre 20 a 100 mg de S ou 50 a 250 mg de SO_3.

Introduzir esta alíquota num copo de capacidade adequada. Adicionar 20 ml de ácido clorídrico diluído (4.1). Acrescentar água até perfazer cerca de 300 ml.

6.2. *Preparação do precipitado*

Levar a solução à ebulição. Adicionar, gota a gota, cerca de 20 ml de solução de cloreto de bário (4.2) agitando vigorosamente a solução contida no copo. Ferver durante alguns minutos.

▼B

Colocar o copo, tapado com um vidro de relógio, em banho-maria fervente (5.2) durante 1 hora. De seguida, deixar repousar a quente (± 60 °C) até que o licor sobrenadante fique límpido. Decantar a solução límpida através de um filtro sem cinzas de filtração lenta. Lavar o precipitado várias vezes com água quente. Continuar a lavagem do precipitado no filtro até à eliminação dos cloretos. Isto pode ser verificado com a solução de nitrato de prata (4.3).

6.3. *Incineração e pesagem do precipitado*

Introduzir o filtro de papel com o precipitado num cadinho de porcelana (5.1), previamente tarado com uma aproximação de 0,1 mg. Secar na estufa (5.3) e calcinar meia hora a cerca de 800 °C (5.4). Deixar arrefecer num exsicador e pesar com a precisão de 0,1 mg.

7. **Expressão dos resultados**

1 mg de sulfato de bário corresponde a 0,137 mg de S ou a 0,343 mg de SO_3.

A percentagem de S contida no adubo é igual a:

$$S\ (\%) = w \times 0{,}0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

$$SO_3\ (\%) = S\ (\%) \times 2{,}5$$

em que:

w = massa do precipitado de sulfato de bário em mg,

v_1 = volume da solução de extracção em ml,

v_2 = volume da alíquota em ml,

m = massa da amostra para ensaio em g.

Método 8.10

Determinação do sódio extraído

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de determinação do sódio nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos adubos CE para os quais o Anexo I prevê a declaração do sódio.

3. **Resumo do processo**

Após conveniente diluição do extracto obtido pelos métodos 8.1 e/ou 8.3 determina-se o teor de sódio da solução por espectrometria de emissão de chama.

4. **Reagentes**

4.1. *Ácido clorídrico diluído*

1 volume de ácido clorídrico pró-análise (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$

4.3. Cloreto de césio, CsCl

4.4. Cloreto de sódio anidro, NaCl

4.5. *Solução de cloreto de césio e de nitrato de alumínio*

Num balão graduado de 1 000 ml, dissolver em água 50 g de cloreto de césio (4.3) e 250 g de nitrato de alumínio (4.2). Perfazer o volume com água e homogeneizar.

4.6. *Solução-padrão de sódio com 1 mg/ml de Na*

Num balão graduado de 1 000 ml dissolver em água 2,542 g de cloreto de sódio (4.4). Adicionar 10 ml de ácido clorídrico (4.1). Perfazer o volume com água e homogeneizar.

▼B

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro equipado para a emissão de chama, regulado para uma radiação de 589,3 nm.

6. **Soluções de calibração**

6.1. Introduzir 10 ml de solução-padrão (4.6) num balão graduado de 250 ml. Perfazer o volume e homogeneizar. Concentração da solução: 40 µg/ml de Na

6.2. Colocar 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ml da solução intermédia (6.1) em balões graduados de 100 ml. Adicionar 10 ml da solução (4.5). Perfazer o volume e homogeneizar. Concentração das soluções: 0, 2, 4, 6, 8, 10 µg/ml de Na

7. **Preparação das soluções a dosear**

De acordo com o teor de sódio previsível da solução de extracção (5 g de adubo em 500 ml), obtido segundo os métodos 8.1 ou 8.3, efectuar as diluições com base no seguinte no quadro:

Na_2O (%)	Na (%)	Diluição intermédia		Diluição final		Grau de diluição
		Amostra (ml) (v_2)	Diluição a ml (v_3)	Amostra (ml) (v_4)	Diluição a ml	
3-5	2,2-3,7	10	50	10	100	50
5-10	3,7-7,4	10	100	10	100	100
10-20	7,4-15	10	100	5	100	200
20-38	15-28	5	100	5	100	400

A diluição intermédia far-se-á com água. Para a diluição final, acrescentar 10 ml da solução (4.5) no balão graduado de 100 ml.

Para uma amostra de ensaio de 1 g, multiplicar por 5 o volume da diluição final (v_4).

8. **Determinação**

Preparar o espectrómetro (5.1) para as leituras no comprimento de onda 589,3 nm. Calibrar o aparelho medindo a resposta das soluções de calibração (6.2). Em seguida, regular a sensibilidade do aparelho de modo a utilizar completamente a sua escala quando for utilizada a solução de calibração mais concentrada. Medir em seguida a resposta da solução da amostra a analisar (7). Repetir 3 vezes esta operação.

9. **Cálculo dos resultados**

Determinar a curva de calibração, colocando no eixo das ordenadas as médias das respostas para cada uma das soluções de calibração e no eixo das abcissas as concentrações correspondentes expressas em µg por ml. A partir desta curva, determinar a concentração de sódio na solução de ensaio. Calcular a quantidade de sódio a partir das soluções-padrão, tendo em conta os níveis de diluição. Exprimir os resultados em termos de percentagem da amostra.

O percentagem de sódio (Na) contida no adubo é igual a:

$$\text{Na } (\%) = x.\frac{v_3}{v_4}\frac{v_1}{v_2}\frac{10^{-2}}{m}$$

$$Na_2O\ (\%) = \text{Na } (\%) \times 1{,}348$$

em que:

x = concentração da solução introduzida no espectrómetro em µg/ml,

v_1 = volume da solução de extracção em ml,

v_2 = volume da alíquota para a diluição intermédia em ml,

v_3 = volume da diluição intermédia em ml,

v_4 = volume da alíquota em ml para a diluição final (para 100 ml),

m = massa da amostra para ensaio em g.

▼B

Método 9

Micronutrientes em concentrações inferiores ou iguais a 10 %

Método 9.1

Extracção dos micronutrientes totais

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção dos seguintes micronutrientes: boro total, cobalto total, cobre total, ferro total, manganês total, molibdénio total e zinco total. O objectivo é proceder a um mínimo de extracções, por forma a utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor total de cada um dos micronutrientes enumerados.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos adubos CE abrangidos pelo Anexo I E que contenham um ou mais dos seguintes micronutrientes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. Aplica-se na determinação de cada micronutriente cujo teor declarado é inferior ou igual a 10 %.

3. **Resumo do processo**

Dissolução em ácido clorídrico diluído em ebulição.

Nota

A extracção é empírica e poderá não ser quantitativa, dependendo do produto e dos outros componentes do adubo. Em particular, no caso de alguns óxidos de manganês, a quantidade extraída pode ser bastante inferior à quantidade total de manganês do produto. Cabe aos fabricantes dos adubos providenciar para que o teor declarado corresponda de facto à quantidade extraída nas condições previstas no método.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Solução concentrada de hidróxido de amónio (NH_4OH, d_{20} = 0,9 g/ml).

5. **Aparelhos e utensílios**

Placa de aquecimento eléctrica com regulação de temperatura.

Nota

No caso de estar prevista a determinação do teor de boro no extracto, não utilizar material de vidro borossilicatado. Recomenda-se a utilização de material de teflon ou de sílica, visto que o método implica ebulição. Caso se utilizem detergentes com boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

Tomar uma quantidade de adubo de peso compreendido entre 2 e 10 g, de acordo com o teor declarado do elemento no produto. O quadro seguinte deve ser utilizado para se obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe no intervalo de medida de cada método. As amostras devem ser pesadas com a precisão de 1 mg.

Teor declarado do micronutriente no adubo (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5-10
Massa da amostra para análise (g)	10	5	2

▼B

Massa do elemento na amostra (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume do extracto V (ml)	250	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	4	1-500	200-400

Colocar a amostra num copo de 250 ml.

7.2. *Preparação da solução*

Caso seja necessário, humedecer a amostra com um pouco de água, juntar, em pequenas quantidades e com precaução, um volume de ácido clorídrico diluído (4.1) determinado com base na proporção de 10 ml por grama de adubo e, em seguida, acrescentar cerca de 50 ml de água. Tapar o copo com um vidro de relógio e homogeneizar. Colocar o copo numa placa de aquecimento e levar o conteúdo a ebulição durante 30 minutos. Deixar arrefecer, agitando de vez em quando. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ou 500 ml (ver quadro). Completar o volume com água e homogeneizar. Filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco. Rejeitar a primeira porção. O extracto deve ficar perfeitamente límpido.

É aconselhável proceder à determinação o mais rapidamente possível, utilizando partes alíquotas do filtrado límpido. Caso contrário, tapar o recipiente.

Observação

Extractos em que se deve determinar o boro: levar a um pH entre 4 e 6 com hidróxido de amónio concentrado (4.2).

8. **Determinação**

A determinação dos micronutrientes é feita individualmente nas partes alíquotas indicadas nos métodos específicos para cada micronutriente.

Se necessário, eliminar os agentes quelatantes ou complexantes orgânicos numa parte alíquota do extracto, de acordo com o método 9.3. Nas determinações por espectrometria de absorção atómica, esta eliminação pode não ser necessária.

Método 9.2

Extracção dos micronutrientes solúveis em água

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção das formas solúveis em água dos seguintes micronutrientes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. O objectivo é proceder a um mínimo de extracções, procurando utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor de cada um dos micronutrientes enumerados.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos adubos CE abrangidos pelo Anexo I contendo um ou mais dos seguintes micronutrientes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. Aplica-se na determinação de cada micronutriente cujo teor declarado é inferior ou igual a 10 %.

3. **Resumo do processo**

Os micronutrientes são extraídos por agitação do adubo em água à temperatura de 20 °C ± 2 °C.

Nota

A extracção é empírica e poderá ser ou não quantitativa.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

▼B

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Agitador rotativo, regulado para cerca de 35 a 40 rotações por minuto

5.2. *Medidor de pH*

Nota

No caso de estar prevista a determinação do teor de boro do extracto, não utilizar material de vidro borossilicatado. Recomenda-se a utilização de material de teflon ou de sílica. Caso se utilizem detergentes com boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

Tomar uma quantidade de adubo com peso compreendido entre 2 e 10 g, de acordo com o teor declarado do elemento no produto. O quadro seguinte deve ser utilizado para se obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe no intervalo de medida de cada método. As amostras devem ser pesadas com a precisão de 1 mg.

Teor declarado do micronutriente no adubo (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5-10
Massa da amostra para análise (g)	10	5	2
Massa do elemento na amostra (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume do extracto V (ml)	250	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	4	1-500	200-400

Coloca-se a amostra num balão de 250 ml ou de 500 ml (de acordo com o quadro).

7.2. *Preparação da solução*

Caso se utilize um balão de 250 ml, adicionar cerca de 200 ml de água; caso se utilize um balão de 500 ml, adicionar cerca de 400 ml de água.

Rolhar bem o balão. Agitar vigorosamente à mão para dispersar bem o produto e, em seguida, colocar o balão no agitador. Deixar o aparelho a agitar durante 30 minutos.

Completar o volume com água e homogeneizar.

7.3. *Preparação da solução para ensaio*

Filtrar imediatamente para um balão limpo e seco. Rolhar o balão. Efectuar a determinação imediatamente após a filtração.

Nota

Se o filtrado turvar progressivamente, proceder a nova extracção, de acordo com os pontos 7.1 e 7.2, num balão de volume Ve. Filtrar para um balão calibrado de volume W, seco, no qual se introduzem previamente 5,00 ml de ácido clorídrico diluído (4.1). Interromper a filtração no preciso momento em que se atinge o traço de referência do balão. Homogeneizar.

Neste caso, o valor do parâmetro V que figura na expressão de cálculo dos resultados será:

$$V = Ve \times W / (W - 5)$$

É sobre este valor que incidem as diluições que figuram na referida expressão.

8. **Determinação**

A determinação dos micronutrientes é feita individualmente nas partes alíquotas indicadas nos métodos específicos para cada micronutriente.

▼B

Se necessário, eliminam-se os agentes quelatantes ou complexantes orgânicos numa parte alíquota, de acordo com o método 9.3. Recorda-se que, nas determinações por espectrometria de absorção atómica, esta eliminação pode não ser necessária.

Método 9.3

Eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece um método de eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 ou 9.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração de elementos totais e/ou de elementos solúveis em água.

Nota

Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atómica.

3. **Resumo do processo**

Oxidação dos compostos orgânicos presentes numa parte alíquota do extracto com peróxido de hidrogénio.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 0,5 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 20 volumes de água.

4.2. Solução de peróxido de hidrogénio (30 % H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), isenta de micronutrientes.

5. **Aparelhos e utensílios**

Placa de aquecimento eléctrica com regulação de temperatura.

6. **Técnica**

Num copo de 100 ml, introduzir 25 ml da solução de extracção obtida pelos métodos 9.1 ou 9.2. No caso do método 9.2, adicionar 5 ml da solução diluída de ácido clorídrico (4.1). Em seguida, adicionar 5 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.2). Cobrir com um vidro de relógio. Deixar oxidar à temperatura ambiente durante cerca de uma hora e depois aquecer lentamente até à ebulição, fervendo durante 30 minutos. Se necessário, adicionar mais 5 ml de peróxido de hidrogénio depois de a solução ter arrefecido. Eliminar por ebulição o peróxido de hidrogénio em excesso. Deixar arrefecer e transferir quantitativamente o conteúdo para um balão volumétrico de 50 ml, completando em seguida o volume. Se for necessário, filtrar.

Esta diluição deve ser tida em conta na constituição das partes alíquotas e no cálculo das percentagens de micronutrientes dos produtos.

Método 9.4

Determinação dos micronutrientes em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

(técnica geral)

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece uma técnica geral de determinação dos teores de certos micronutrientes presentes em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 ou 9.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração de elementos totais e/ou de elementos solúveis em água.

▼B

As adaptações desta técnica a cada um dos micronutrientes são descritas nos métodos respectivos.

Nota

Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atómica.

3. **Resumo do processo**

Após um eventual tratamento do extracto para reduzir ou eliminar as espécies químicas interferentes, diluição do extracto por forma a situar a sua concentração na zona de resposta óptima do espectrómetro, num comprimento de onda ajustado ao micronutriente a determinar.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 0,5 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 20 volumes de água.

4.3. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Este reagente é utilizado nas determinações do cobalto, do ferro, do manganês e do zinco. Pode ser preparado das seguintes formas:

a) Dissolvendo óxido de lantânio em ácido clorídrico (4.1): num balão volumétrico de 1 l, preparar uma suspensão de 11,73 g de óxido de lantânio (La_2O_3) em 150 ml de água e adicionar depois 120 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Deixar dissolver e completar a 1 litro com água. Homogeneizar. A concentração desta solução é aproximadamente 0,5 mol/l em ácido clorídrico

b) ou utilizando soluções de cloreto de lantânio, sulfato de lantânio ou nitrato de lantânio: dissolvem-se 26,7 g de cloreto de lantânio hepta-hidratado ($LaCl_3$ $7H_2O$) ou 31,2 g de nitrato de lantânio hexa-hidratado [$La(NO_3)_3$ $6H_2O$] ou 26,2 g de sulfato de lantânio nona-hidratado [$La_2(SO_4)_3$ $9H_2O$] em 150 ml de água e adicionam-se 85 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Deixar dissolver totalmente e completar o volume a 1 litro com água. Homogeneizar. A concentração desta solução é aproximadamente 0,5 mol/l em ácido clorídrico.

4.4. *Soluções de calibração*

Para a sua preparação, ver o método específico de cada micronutriente.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica equipado com fontes emissoras da radiação característica dos micronutrientes a determinar.

O operador deve seguir as instruções do fabricante do aparelho e estar familiarizado com o seu funcionamento. O aparelho deve permitir efectuar a correcção de fundo da chama, sempre que necessário (Co e Zn). Os gases utilizados serão ar e acetileno.

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Preparação das soluções de extractos dos micronutrientes a determinar*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Tratamento da solução para ensaio*

Diluir uma alíquota do extracto obtido segundo 9.1, 9.2 ou 9.3, com água e/ou ácido clorídrico (4.1) ou (4.2), de modo a que, na solução final sobre a qual se farão as leituras, se obtenha uma concentração do elemento a determinar ajustada à gama de concentrações de calibração utilizada (7.2) e uma concentração de ácido clorídrico de, pelo menos 0,5 mol/l, não excedendo 2,5 mol/l. Esta operação pode exigir uma ou mais diluições sucessivas.

Transferir uma alíquota da solução final obtida por diluição do extracto para um balão volumétrico de 100 ml. Seja (a) o seu volume em ml. Para a determinação dos teores de cobalto, ferro, manganês e zinco, adicionam-se 10 ml da solução do sal de lantânio (4.3). Completar o

▼B

volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Será esta a solução final sobre a qual se farão as leituras. Seja D o factor de diluição.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Preparar uma solução em branco, repetindo todo o processo a partir da extracção e suprimindo unicamente a amostra para ensaio do adubo.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

A partir da solução de calibração de trabalho, preparada pelo método descrito para cada micronutriente, preparar, em balões volumétricos de 100 ml, uma série de, pelo menos, 5 soluções de calibração de concentração crescente que correspondam à zona de resposta óptima do aparelho. Se necessário, ajustar as concentrações de ácido clorídrico por forma a aproximá-las o mais possível da concentração da solução para ensaio diluída (6.2). Para a determinação dos teores de cobalto, ferro, manganês e zinco, adicionar 10 ml da mesma solução de um sal de lantânio (4.3) utilizada em (6.2). Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

7.3. *Determinação*

Preparar o espectrómetro (5) para as leituras e ajusta-se o comprimento de onda ao valor indicado no método relativo ao micronutriente a determinar.

Pulverizar sucessivamente as soluções de calibração (7.2), a solução para ensaio (6.2) e a solução em branco (7.1), lavando cuidadosamente o dispositivo com água destilada entre as pulverizações; pulverizar cada solução três vezes e registar todos os resultados obtidos.

Traçar a curva de calibração, pondo em ordenadas o valor médio das leituras no espectrómetro para cada solução de calibração (7.2) e em abcissas as concentrações correspondentes do elemento a determinar, expressas em µg/ml.

A partir desta curva, determinar as concentrações do micronutriente na solução para ensaio (6.2), x_s, e na solução em branco (7.1), x_b, expressas em µg/ml.

8. **Expressão dos resultados**

A percentagem do micronutriente (E) contida no adubo é dada por:

$$E\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será:

$$E\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

E é a quantidade do micronutriente determinado, expressa em percentagem do adubo;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em µg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em µg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D:

Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

Método 9.5

Determinação do boro em extractos de adubos por espectrometria com a azometina-H

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do boro em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I do presente regulamento prevê a declaração do boro total e/ou do boro solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Numa solução de azometina-H, o ião borato forma um complexo amarelo cuja concentração é determinada por espectrometria de absorção molecular a 410 nm. Os iões eventualmente interferentes são mascarados com EDTA.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução-tampão de EDTA*

Introduzir num balão volumétrico de 500 ml, já contendo 300 ml de água:

— 75 g de acetato de amónio (NH_4OOCCH_3);

— 10 g do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (Na_2EDTA);

— 40 ml de ácido acético (CH_3COOH d_{20} = 1,05 g/ml).

Completar o volume com água e homogeneizar. O pH da solução, determinado com um eléctrodo de vidro, deve ser 4,8 ± 0,1.

4.2. *Solução de azometina-H*

Introduzir, num balão volumétrico de 200 ml:

— 10 ml da solução tampão (4.1);

— 400 mg de azometina-H ($C_{17}H_{12}NaO_8S_2$);

— 2 g de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$).

Perfazer o volume e homogeneizar. Não se preparam grandes quantidades deste reagente que só se mantém estável apenas durante alguns dias.

4.3. *Soluções de calibração de boro*

4.3.1. Solução-mãe de boro (100 µg/ml)

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver em água 0,5719 g de ácido bórico (H_2BO_3). Completar o volume com água e homogeneizar. Transferir a solução para um frasco de plástico e conservar no frigorífico.

4.3.2. Solução de trabalho de boro (10 µg/ml)

Transferir 50 ml da solução-mãe (4.3.1) para um balão volumétrico de 500 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção molecular com células de percurso óptico de 10 mm, regulado para um comprimento de onda de 410 nm.

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Preparação da solução de boro*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Diluir uma alíquota do extracto (6.1), de modo a obter uma concentração de boro tal como especificado em 7.2. Poderão ser necessárias duas diluições sucessivas. Seja D o factor de diluição.

▼B

6.3. *Preparação da solução correctora*

Se a solução para ensaio (6.2) for corada, preparar a correspondente solução correctora. Para o efeito, introduzir, num balão de plástico, 5 ml da solução para ensaio (6.2), 5 ml da solução-tampão de EDTA (4.1), 5 ml de água e homogeneizar.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Preparar uma solução em branco, repetindo todo o processo a partir da extracção e suprimindo unicamente a amostra para ensaio do adubo.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Numa série de balões volumétricos de 100 ml, introduzir 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ml da solução de trabalho (4.3.3). Completar o volume com água a 100 ml e homogeneizar. Estas soluções contêm boro em concentrações que vão de 0 a 2,5 μg/ml.

7.3. *Desenvolvimento da cor*

Numa série de balões de plástico, introduzir 5 ml das soluções de calibração (7.2), das soluções para ensaio (6.2) e da solução em branco (7.1). Adicionar 5 ml da solução-tampão de EDTA (4.1). Adicionar 5 ml da solução de azometina-H (4.2).

Homogeneizar e aguardar o desenvolvimento da coloração na obscuridade, durante duas horas e meia a três horas.

7.4. *Determinação*

Medir as absorvâncias das soluções obtidas em 7.3 e, se for caso disso, da solução correctora (6.3) no comprimento de onda de 410 nm, utilizando água como referência. Lavar as células com água antes de proceder à leitura da solução seguinte.

8. **Expressão dos resultados**

Traçar a curva de calibração, pondo em abcissas as concentrações das soluções de calibração (7.2) e em ordenadas as leituras espectrométricas das absorvâncias (7.4) correspondentes.

A partir da curva de calibração, determinar a concentração de boro da solução em branco (7.1), a concentração de boro da solução para ensaio (6.2) e, se esta for corada, a concentração corrigida da solução para ensaio. Para calcular esta última concentração, subtrair o valor da absorvância da solução correctora (6.3) ao valor da absorvância da solução para ensaio (6.2) e determinar a concentração corrigida da solução para ensaio. Registar a concentração da solução para ensaio (6.2), com ou sem correcção, (x_s) e a concentração da solução em branco (x_b).

A percentagem de boro contida no adubo é dada por:

$$B\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$B\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

em que:

B é a quantidade de boro no adubo expressa em percentagem;

x_s é a concentração (μg/ml) da solução para ensaio (6.2), com ou sem correcção;

x_b é a concentração (μg/ml) do ensaio em branco (7.1);

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: se (a1) e (a2) forem as partes alíquotas sucessivas e (v1) e (v2) forem os volumes das respectivas diluições, o factor de diluição D é:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

▼B

Método 9.6

Determinação do cobalto em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do cobalto em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do cobalto total e/ou do cobalto solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequados dos extractos, determinação do teor de cobalto por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

4.4. *Soluções de calibração de cobalto*

4.4.1. Solução-mãe de cobalto (1 000 µg/ml)

Num copo de 250 ml, colocar 1 g de cobalto, pesado com uma aproximação de 0,1 mg, adicionar 25 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1) e aquecer numa placa de aquecimento até dissolução completa do cobalto. Deixar arrefecer e transferir a solução para um balão volumétrico de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

4.4.2. Solução de trabalho de cobalto (100 µg/ml)

Introduzir 10 ml da solução-mãe (4.4.1) num balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica: ver ponto 5 do método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do cobalto (240,7 nm). O aparelho deverá permitir efectuar uma correcção de fundo.

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de cobalto*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 9.4. A solução para ensaio deve conter 10 % (v/v) de uma solução de sal de lantânio (4.3).

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5 µg/ml de cobalto, introduzir, numa série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se necessário, ajustar a concentração de ácido clorídrico por forma a aproximá-la o mais possível da concentração

▼B

da solução para ensaio. Adicionar a cada balão 10 ml da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2. Perfazer os volumes a 100 ml com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 μg/ml de cobalto.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 240,7 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 9.4.

A percentagem de cobalto contida no adubo é dada por:

$$Co\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$Co\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Co é a quantidade de cobalto do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em μg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em μg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Método 9.7

Determinação do cobre em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do cobre em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do cobre total e/ou do cobre solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determinação do teor de cobre por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio (30 % de H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), isenta de micronutrientes.

4.4. *Soluções de calibração de cobre*

4.4.1. Solução-mãe de cobre (1 000 μg/ml)

Para um copo de 250 ml pesar, com uma aproximação de 0,1 mg, 1 g de cobre, juntar 25 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1) e 5 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Aquecer em placa eléctrica

▼B

até dissolução completa do cobre. Transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

4.4.2. Solução de trabalho de cobre (100 µg/ml)

Introduzir 20 ml da solução-mãe (4.4.1) num balão volumétrico de 200 ml. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica: ver ponto 5 do método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do cobre (324,8 nm).

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de cobre*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 9.4.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 9.4.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5 µg/ml de cobre, introduzir, numa série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para ensaio (6.2). Perfazer os volumes a 100 ml com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml de cobre.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 324,8 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 9.4.

A percentagem de cobre contida no adubo é dada por:

$$Cu\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$Cu\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Cu é a quantidade de cobre do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em µg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em µg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

Método 9.8

Determinação do ferro em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do ferro em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do ferro total e/ou do ferro solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequados do extracto, determinação do teor de ferro por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio (30 % H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), isenta de micronutrientes

4.4. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

4.5. *Soluções de calibração de ferro*

4.5.1. Solução-mãe de ferro (1 000 µg/ml)

Para um copo de 500 ml pesar, com uma aproximação de 0,1 mg, 1 g de ferro em fio, juntar 200 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1) e 15 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Aquecer numa placa de aquecimento até dissolução completa do ferro. Deixar arrefecer e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

4.5.2. Solução de trabalho de ferro (100 µg/ml)

Introduzir 20 ml da solução-mãe (4.5.1) num balão volumétrico de 200 ml. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica: Ver ponto 5 do método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do ferro (248,3 nm).

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de ferro*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 9.4. Esta solução deve conter 10 % (v/v) de uma solução de sal de lantânio.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter uma gama de concentrações óptima para as determinações, compreendida entre 0 e 10 µg/ml de ferro, transferir para uma série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml

▼B

da solução de trabalho (4.5.2). Se necessário, ajustar a concentração de ácido clorídrico por forma a aproximá-la o mais possível da concentração da solução para ensaio. Adicionar 10 ml da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. As soluções preparadas contêm, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 µg/ml de ferro.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 248,3 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 9.4.

A percentagem de ferro contida no adubo é dada por:

$$Fe\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$Fe\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Fe é a quantidade de ferro do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em µg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em µg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Método 9.9

Determinação do manganês em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do manganês em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do manganês total e/ou do manganês solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determinação do teor de manganês por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

▼B

4.4. *Soluções de calibração de manganês*

4.4.1. Solução-mãe de manganês (1 000 μg/ml)

Para um copo de 250 ml pesar, com uma aproximação de 0,1 mg, 1 g de manganês, juntar 25 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Aquecer numa placa de aquecimento até dissolução completa do manganês. Deixar arrefecer e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

4.4.2. Solução de trabalho de manganês (100 μg/ml)

Num balão volumétrico de 200 ml, diluir 20 ml da solução-mãe (4.4.1) na solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2). Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica: Ver ponto 5 do método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do manganês (279,6 nm).

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de manganês*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 9.4. A solução para ensaio deve conter 10 % em volume de solução de sal de lantânio (4.3).

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução do ensaio em branco deve conter 10 % em volume da solução de sal de lantânio utilizada no ponto 6.2.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5 μg/ml de manganês, introduzir, numa série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajusta-se a concentração de ácido clorídrico, aproximando-a tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para ensaio. Adicionar a cada balão 10 ml da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2. Perfazer os volumes a 100 ml com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 μg/ml de manganês.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 279,6 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 9.4.

A percentagem de manganês contida no adubo é dada por:

$$Mn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$Mn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Mn é a quantidade de manganês do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em μg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em μg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

▼B

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Método 9.10

Determinação do molibdénio em extractos de adubos por espectrometria de um complexo com tiocianato de amónio

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do molibdénio em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do molibdénio total e/ou do molibdénio solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Em meio ácido, o molibdénio (V) forma com os iões SCN o complexo $[MoO(SCN)_5]$.

Este complexo é extraído com acetato de n-butilo. Os iões interferentes, como o ferro, são eliminados na fase aquosa. A coloração amarelo-alaranjada é determinada por espectrometria de absorção molecular a 470 nm.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

4.2. *Solução de cobre (70 mg/l), em ácido clorídrico 1,5 mol/l*

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver 275 mg de sulfato de cobre ($CuSO_4$ $5H_2O$), pesado com a precisão de 0,1 mg, em 250 ml da solução de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Completar o volume com água e homogeneizar.

4.3. *Solução de ácido ascórbico (50 g/l)*

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver em água 50 g de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$). Perfazer o volume com água, homogeneizar e manter em frigorífico.

4.4. Acetato de n-butilo

4.5. *Solução de tiocianato de amónio, 0,2 mol/l*

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver em água 15,224 g de NH_4SCN. Perfazer o volume com água, homogeneizar e manter num frasco escuro.

4.6. *Solução de cloreto estanoso (50 g/l), em ácido clorídrico 2 mol/l*

A solução deve ser perfeitamente límpida, sendo preparada imediatamente antes da sua utilização. Utiliza-se cloreto estanoso muito puro ou não será possível obter uma solução límpida.

Para preparar 100 ml de solução, dissolver 5 g de $SnCl_2 2H_2O$ em 35 ml da solução de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Adicionar 10 ml da solução de cobre (4.2). Completar o volume com água e homogeneizar.

4.7. *Soluções de calibração de molibdénio*

4.7.1. Solução-mãe de molibdénio (500 µg/ml)

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver 0,920 g de molibdato de amónio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O]$ pesado com a precisão de 0,1 mg, em ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Perfazer o volume com esta solução e homogeneizar.

▼B

4.7.2. Solução intermédia de molibdénio (25 μg/ml)

Introduzir 25 ml da solução-mãe (4.7.1) num balão volumétrico de 500 ml. Perfazer o volume com ácido clorídrico 6 mol/l (4.1) e homogeneizar.

4.7.3. Solução de trabalho de molibdénio (2,5 μg/ml)

Introduzir 10 ml da solução intermédia (4.7.2) num balão volumétrico de 100 ml. Perfazer o volume com ácido clorídrico 6 mol/l (4.1) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Espectrómetro de absorção molecular com células de percurso óptico de 20 mm, regulado para um comprimento de onda de 470 nm

5.2. Ampolas de decantação de 200 ml ou 250 ml

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de molibdénio*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Diluir uma alíquota do extracto (6.1) com solução de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1), de modo a obter uma concentração conveniente de molibdénio. Seja D o factor de diluição.

Tomar uma alíquota, (a), da solução de extracto que contenha entre 1 e 12 g de molibdénio e transfere-se para a ampola de decantação (5.2). Completar o volume a 50 ml com a solução de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1).

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Preparar uma solução em branco, repetindo todo o processo a partir da extracção e suprimindo unicamente a amostra para ensaio do adubo.

7.2. *Preparação da série de soluções de calibração*

Preparar uma série de, pelo menos, seis soluções de calibração de concentração crescente que correspondam à zona de resposta óptima do aparelho.

Para o intervalo 0-12,5 g de molibdénio, introduzir, respectivamente, 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.7.3) nas ampolas de decantação (5.2). Completar o volume a 50 ml com ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). As ampolas contêm, respectivamente, 0, 2,5, 5,0, 7,5, 10 e 12,5 g de molibdénio.

7.3. *Formação e separação do complexo*

Introduzir em cada ampola (6.2, 7.1 e 7.2), sucessivamente e pela ordem indicada:

— 10 ml da solução de cobre (4.2)

— 20 ml da solução de ácido ascórbico (4.3).

Homogeneizar e esperar dois a três minutos. A seguir, adicionar:

— 10 ml de acetato de n-butilo (4.4), com uma pipeta de precisão

— 20 ml da solução de tiocianato (4.5).

Agitar durante um minuto, para extrair o complexo na fase orgânica; deixar precipitar; após separação das duas fases, escoar e rejeitar toda a fase aquosa. A seguir, lavar a fase orgânica com:

— 10 ml da solução de cloreto estanoso (4.6).

Agitar durante um minuto. Deixar precipitar e rejeitar toda a fase aquosa. Transferir a fase orgânica para um tubo de ensaio, o que permite fazer coalescer as gotas de água em suspensão.

7.4. *Determinação*

Medir as absorvâncias das soluções obtidas segundo o ponto 7.3 no comprimento de onda de 470 nm, utilizando a solução de calibração de molibdénio de 0 μg/ml (7.2) como referência.

▼B

8. **Expressão dos resultados**

Traçar a curva de calibração, pondo em abcissas as massas de molibdénio, em µg, de cada uma das soluções de calibração (7.2), e em ordenadas os valores correspondentes das leituras das absorvâncias dadas pelo espectrómetro (7.4).

A partir da curva de calibração, determinar as massas de molibdénio correspondentes à solução para ensaio (6.2) e à solução em branco (7.1). Essas massas são, respectivamente, x_s e x_b.

A percentagem de molibdénio contida no adubo é dada por:

$$Mo\ \% = [(x_s - x_b) \times V/a \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$Mo\ \% = [(x_s - x_b) \times V/a \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Mo é a quantidade de molibdénio do adubo, expressa em percentagem;

a é o volume da alíquota tomada da última solução de diluição (6.2),

x_s é a massa de Mo da solução para ensaio (6.2), em µg/ml;

x_b é a massa de Mo da solução em branco (7.1) correspondente ao mesmo volume (a) da alíquota da solução para ensaio (6.2), em µg;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1) e (a2) forem as partes alíquotas e (v1) e (v2) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

Método 9.11

Determinação do zinco em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do zinco em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

O presente método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do zinco total e/ou do zinco solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequadas do extracto, determinação do teor de zinco por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

4.4. *Soluções de calibração de zinco*

4.4.1. Solução-mãe de zinco (1 000 µg/ml)

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver 1 g de zinco, em pó ou em lâminas, pesado com a precisão de 0,1 mg, em 25 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Quando o zinco estiver totalmente dissolvido, completar o volume com água e homogeneizar.

▼B

4.4.2. Solução de trabalho de zinco (100 µg/ml)

Num balão volumétrico de 200 ml, diluir 20 ml da solução-mãe (4.4.1) com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2). Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica: Ver ponto 5 do método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do zinco (213,8 nm) e deve permitir efectuar a correcção de fundo para a chama.

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de zinco*

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 9.4. A solução para ensaio deve conter 10 % em volume de solução de sal de lantânio (4.3).

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução do ensaio em branco deve conter 10 % em volume da solução de sal de lantânio utilizada no ponto 6.2.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo compreendido entre 0 e 5 µg/ml de zinco, introduzir, numa série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustar a concentração de ácido clorídrico, aproximando-a tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para ensaio. Adicionar a cada balão 10 ml da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2. Perfazer os volumes a 100 ml com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml de zinco.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 213,8 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 9.4.

A percentagem de zinco contida no adubo é dada por:

$$Zn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 9.3 for utilizado, será:

$$Zn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Zn é a quantidade de zinco do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em µg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em µg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

Método 10

Micronutrientes em concentrações superiores a 10 %

Método 10.1

Extracção dos micronutrientes totais

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção dos seguintes micronutrientes: boro total, cobalto total, cobre total, ferro total, manganês total, molibdénio total e zinco total. O objectivo é proceder a um mínimo de extracções, por forma a utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor total de cada um dos micronutrientes enumerados.

2. **Âmbito de aplicação**

Este método diz respeito aos adubos CE abrangidos pelo Anexo I E do presente regulamento, contendo um ou mais dos seguintes micronutrientes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. A técnica é aplicável na determinação dos micronutrientes cujo teor declarado seja superior a 10 %.

3. **Resumo do processo**

Dissolução em ácido clorídrico diluído em ebulição.

Nota

A extracção é empírica e poderá não ser quantitativa, dependendo do produto e dos outros componentes do adubo. Em particular, no caso de alguns óxidos de manganês, a quantidade extraída pode ser bastante inferior à quantidade total de manganês do produto. Cabe aos fabricantes dos adubos providenciar para que o teor declarado corresponda de facto à quantidade extraída nas condições previstas no método.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Solução concentrada de hidróxido de amónio (NH_4OH, d_{20} = 0,9 g/ml)

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Placa de aquecimento eléctrica com regulação de temperatura

5.2. Medidor de pH

Nota

No caso de estar prevista a determinação do teor de boro no extracto, não utilizar material de vidro borossilicatado. Recomenda-se a utilização de material de teflon ou de sílica, visto que o método implica ebulição. Caso se utilizem detergentes com boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

Tomar uma quantidade de adubo que pese 1 ou 2 g, de acordo com o teor declarado do elemento no produto. O quadro seguinte deve ser utilizado para se obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe no intervalo de medida de cada método. As amostras devem ser pesadas com a precisão de 1 mg.

Teor declarado do micronutriente no adubo (%)	> 10 < 25	≥ 25
Massa da amostra para análise (g)	2	1
Massa do elemento na amostra (mg)	> 200 < 500	≥ 250

▼B

Volume do extracto V (ml)	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Colocar a amostra num copo de 250 ml.

7.2. *Preparação da solução*

Caso seja necessário, humedecer a amostra com um pouco de água, juntar, em pequenas quantidades e com precaução, um volume de ácido clorídrico diluído (4.1) determinado com base na proporção de 10 ml por grama de adubo e, em seguida, acrescentar cerca de 50 ml de água. Tapar o copo com um vidro de relógio e homogeneizar. Colocar o copo numa placa de aquecimento e levar o conteúdo a ebulição durante 30 minutos. Deixar arrefecer, agitando de vez em quando. Transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 500 ml. Completar o volume com água e homogeneizar. Filtrar através de um filtro seco para um recipiente seco. Rejeitar a primeira porção. O extracto deve ficar perfeitamente límpido.

É aconselhável proceder à determinação o mais rapidamente possível, utilizando partes alíquotas do filtrado límpido. Caso contrário, tapar o recipiente.

Nota

Extractos em que se deve determinar o boro: levar a um pH entre 4 e 6 com hidróxido de amónio concentrado (4.2).

8. **Determinação**

A determinação dos micronutrientes é feita individualmente nas partes alíquotas indicadas nos métodos específicos para cada micronutriente.

Os métodos 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 e 10.10 não podem ser utilizados para determinar elementos presentes sob a forma de quelatos ou de complexos. Nesses casos, proceder conforme descrito no método 10.3 antes de efectuar a determinação.

No caso de determinações por espectrometria de absorção atómica (métodos 10.8 e 10.11) este tratamento prévio poderá não ser necessário.

Método 10.2

Extracção dos micronutrientes solúveis em água

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece o método de extracção das formas solúveis em água dos seguintes micronutrientes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. O objectivo é proceder a um mínimo de extracções, procurando utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor de cada um dos micronutrientes enumerados.

2. **Âmbito de aplicação**

Este método diz respeito aos adubos CE abrangidos pelo Anexo I E do presente regulamento, contendo um ou mais dos seguintes micronutrientes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. A técnica é aplicável na determinação dos micronutrientes cujo teor declarado seja superior a 10 %.

3. **Resumo do processo**

Os micronutrientes são extraídos por agitação do adubo em água à temperatura de 20 °C ± 2 °C.

Nota

A extracção é empírica e poderá ser ou não quantitativa.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

▼B

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. *Agitador rotativo, regulado para cerca de 35 a 40 rotações por minuto*

Nota

No caso de estar prevista a determinação do teor de boro do extracto, não utilizar material de vidro borossilicatado. Recomenda-se a utilização de material de teflon ou de sílica. Caso se utilizem detergentes com boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

6. **Preparação da amostra**

Ver método 1.

7. **Técnica**

7.1. *Amostra para análise*

Tomar uma quantidade de adubo que pese 1 ou 2 g, de acordo com o teor declarado do produto. O quadro seguinte deve ser utilizado para se obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe no intervalo de medida de cada método. As amostras devem ser pesadas com a precisão de 1 mg.

Teor declarado do micronutriente no adubo (%)	> 10 < 25	≥ 25
Massa da amostra para análise (g)	2	1
Massa do elemento na amostra (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volume do extracto V (ml)	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Colocar a amostra num balão de 500 ml.

7.2. *Preparação da solução*

Adicionar cerca de 400 ml de água.

Rolhar bem o balão. Agitar vigorosamente à mão para dispersar bem o produto e, em seguida, colocar o balão no agitador. Deixar o aparelho a agitar durante 30 minutos.

Completar o volume com água e homogeneizar.

7.3. *Preparação da solução para ensaio*

Filtrar imediatamente para um balão limpo e seco. Rolhar o balão. Efectuar a determinação imediatamente após a filtração.

Nota

Se o filtrado turvar progressivamente, proceder a nova extracção, de acordo com os pontos 7.1 e 7.2, num balão de volume Ve. Filtrar para um balão calibrado de volume W, seco, no qual se introduzem previamente 5 ml de ácido clorídrico diluído (4.1). Interromper a filtração no preciso momento em que se atinge o traço de referência do balão. Homogeneizar.

Neste caso, o valor do parâmetro V que figura na expressão de cálculo dos resultados será:

$$V = Ve \times W / (W - 5)$$

É sobre este valor que incidem as diluições que figuram na referida expressão.

8. **Determinação**

A determinação dos micronutrientes é feita individualmente nas partes alíquotas indicadas nos métodos específicos para cada micronutriente.

Os métodos 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 e 10.10 não podem ser utilizados para determinar elementos presentes sob a forma de quelatos ou de complexos. Nesses casos, proceder conforme descrito no método 10.3 antes de efectuar a determinação.

▼B

No caso de determinações por espectrometria de absorção atómica (métodos 10.8 e 10.11) este tratamento prévio poderá não ser necessário.

Método 10.3

Eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece um método de eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração de elementos totais e/ou de elementos solúveis em água.

Nota

Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atómica.

3. **Resumo do processo**

Oxidação dos compostos orgânicos presentes numa parte alíquota do extracto com peróxido de hidrogénio.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 0,5 mol/l*

Mistura-se 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 20 volumes de água.

4.2. Solução de peróxido de hidrogénio (30 % H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), isenta de micronutrientes

5. **Aparelhos e utensílios**

Placa de aquecimento eléctrica com regulação de temperatura.

6. **Técnica**

Num copo de 100 ml, introduzir 25 ml da solução de extracção obtida pelos métodos 10.1 ou 10.2. No caso do método 10.2, adicionar 5 ml da solução diluída de ácido clorídrico (4.1). Em seguida, adicionar 5 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.2). Cobrir com um vidro de relógio. Deixar oxidar à temperatura ambiente durante cerca de uma hora e depois aquecer lentamente até à ebulição, fervendo durante 30 minutos. Se necessário, adicionar mais 5 ml de peróxido de hidrogénio depois de a solução ter arrefecido. Eliminar por ebulição o peróxido de hidrogénio em excesso. Deixar arrefecer e transferir quantitativamente o conteúdo para um balão volumétrico de 50 ml, completando em seguida o volume. Se for necessário, filtrar.

Esta diluição deve ser tida em conta na constituição das partes alíquotas e no cálculo das percentagens de micronutrientes dos produtos.

Método 10.4

Determinação dos micronutrientes em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica (técnica geral)

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece uma técnica geral de determinação, por espectrometria de absorção atómica, do ferro e do zinco presentes em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do ferro ou do zinco totais e/ou solúveis em água.

As adaptações desta técnica a cada um dos micronutrientes são descritas nos métodos respectivos.

▼B

Nota

Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atómica.

3. **Resumo do processo**

Após um eventual tratamento do extracto para reduzir ou eliminar as espécies químicas interferentes, diluição do extracto por forma a situar a sua concentração na zona de resposta óptima do espectrómetro, num comprimento de onda ajustado ao micronutriente a determinar.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.2. *Solução diluída de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 0,5 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 20 volumes de água.

4.3. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Este reagente é utilizado nas determinações do ferro e do zinco. Pode ser preparado das seguintes formas:

a) Dissolvendo óxido de lantânio em ácido clorídrico (4.1): num balão volumétrico de 1 l, preparar uma suspensão de 11,73 g de óxido de lantânio (La_2O_3) em 150 ml de água e adicionar depois 120 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Deixar dissolver e completar a 1 litro com água. Homogeneizar. A concentração desta solução é aproximadamente 0,5 mol/l em ácido clorídrico, ou

b) Utilizando soluções de cloreto de lantânio, sulfato de lantânio ou nitrato de lantânio: dissolver 26,7 g de cloreto de lantânio hepta-hidratado ($LaCl_3$ $7H_2O$) ou 31,2 g de nitrato de lantânio hexa-hidratado [$La(NO_3)_3$ $6H_2O$] ou 26,2 g de sulfato de lantânio nona-hidratado [$La_2(SO_4)_3$ $9H_2O$] em 150 ml de água e adicionar 85 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Deixar dissolver totalmente e completar o volume a 1 litro com água. Homogeneizar. A concentração desta solução é aproximadamente 0,5 mol/l em ácido clorídrico.

4.4. *Soluções de calibração*

Para a sua preparação, ver o método específico de cada micronutriente.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica equipado com fontes emissoras da radiação característica dos micronutrientes a determinar.

O operador deve seguir as instruções do fabricante do aparelho e estar familiarizado com o seu funcionamento. O aparelho deve permitir que se introduza uma correcção de fundo sempre que necessário (por exemplo, no caso do Zn). Os gases utilizados serão ar e acetileno.

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Preparação das soluções de extractos que contêm os elementos a determinar.*

Ver métodos 10.1 e/ou 10.2 e, sendo necessário, 10.3.

6.2. *Tratamento da solução para ensaio*

Diluir uma alíquota do extracto obtido segundo 10.1, 10.2 ou 10.3, com água e/ou ácido clorídrico (4.1) ou (4.2), de modo a que, na solução final sobre a qual se farão as leituras, se obtenha uma concentração do elemento a determinar ajustada à gama de concentrações de calibração utilizada (7.2) e uma concentração de ácido clorídrico de, pelo menos 0,5 mol/l, não excedendo 2,5 mol/l. Esta operação pode exigir uma ou mais diluições sucessivas.

Para preparar a solução final, proceder da seguinte forma: transferir uma parte alíquota do extracto diluído para um balão volumétrico de 100 ml. Seja (a) o volume dessa parte alíquota, em ml. Adicionar 10 ml da solução de sal de lantânio (4.3). Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. Seja D o factor de diluição.

▼B

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Preparar uma solução em branco, repetindo todo o processo a partir da extracção e suprimindo unicamente a amostra para ensaio do adubo.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

A partir da solução de calibração de trabalho, preparada pelo método descrito para cada micronutriente, preparar, em balões volumétricos de 100 ml, uma série de, pelo menos, 5 soluções de calibração de concentração crescente que correspondam à zona de resposta óptima do aparelho. Se necessário, ajustar as concentrações de ácido clorídrico por forma a aproximá-las o mais possível da concentração da solução para ensaio diluída (6.2). Na determinação do ferro e do zinco, adicionar 10 ml da mesma solução de sal de lantânio (4.3) utilizada em 6.2. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

7.3. *Determinação*

Preparar o espectrómetro (5) para as leituras e ajustar o comprimento de onda ao valor indicado no método relativo ao micronutriente a determinar.

Pulverizar sucessivamente as soluções de calibração (7.2), a solução para ensaio (6.2) e a solução em branco (7.1), lavando cuidadosamente o dispositivo com água destilada entre as pulverizações; pulverizar cada solução três vezes e registar todos os resultados obtidos.

Traçar a curva de calibração, pondo em ordenadas o valor médio das leituras no espectrómetro para cada solução de calibração (7.2) e em abcissas as concentrações correspondentes do elemento a determinar, expressas em µg/ml.

A partir desta curva, determina-se as concentrações do micronutriente na solução para ensaio (6.2), x_s, e na solução em branco (7.1), x_b, expressas em µg/ml.

8. **Expressão dos resultados**

A percentagem do micronutriente (E) contida no adubo é dada por:

$$E\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 10.3 tiver sido utilizado, será:

$$E\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

E é a quantidade do micronutriente determinado, expressa em percentagem do adubo;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em µg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em µg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D:

Se (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3),.,.,., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Método 10.5

Determinação do boro em extractos de adubos por titulação acidimétrica

1. **Objectivo**

Este documento estabelece um método de determinação do teor de boro em extractos de adubos.

▼B

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do teor total de boro e/ou do teor de boro solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

O ião borato reage com o manitol para formar um complexo manito-bórico, de acordo com a seguinte reacção:

$$C_6H_8\ (OH)_6 + H_3BO_3\ C_6H_{15}O_8B + H_2O$$

O complexo é titulado com uma solução de hidróxido de sódio até à obtenção de um pH de 6,3.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de indicador de vermelho de metilo*

Num balão volumétrico de 100 ml, dissolver 0,1 g de vermelho de metilo ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) em 50 ml de etanol a 95 %. Perfazer o volume a 100 ml com água. Homogeneizar.

4.2. *Solução diluída de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (HCl, d_{20} = 1,18 g/ml) com 20 volumes de água.

4.3. *Solução de hidróxido de sódio, aproximadamente 0,5 mol/l*

Deve ser isenta de dióxido de carbono. Num balão volumétrico de 1 litro com cerca de 800 ml de água fervida, dissolver 20 g de hidróxido de sódio (NaOH) em pastilhas, isento de dióxido de carbono. Quando a solução tiver arrefecido, completar o volume a 1 000 ml com água fervida e homogeneizar.

4.4. *Solução-padrão de hidróxido de sódio, aproximadamente 0,025 mol/l*

Deve ser isenta de dióxido de carbono. Diluir 20 vezes a solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/l (4.3), com água fervida e homogeneizar. Determinar a equivalência em boro (B) desta solução (ver o ponto 9).

4.5. *Solução de calibração de boro (100 μg/ml de B)*

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolvem-se em água 0,5719 g de ácido bórico (H_3BO_3), pesados com uma aproximação de 0,1 mg. Completar o volume com água e homogeneizar. Transferir a solução para um frasco de plástico e conservar no frigorífico.

4.6. D-Manitol ($C_6H_{14}O_6$) em pó

4.7. Cloreto de sódio (NaCl)

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Medidor de pH com eléctrodo de vidro

5.2. Agitador magnético

5.3. Copo de 400 ml com barra revestida de teflon

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Preparação da solução de boro*

Ver métodos 10.1, 10.2 e, sendo necessário, 10.3.

7. **Técnica**

7.1. *Ensaio*

Transferir uma parte alíquota (a) do extracto (6.1) que contenha 2 a 4 mg de boro para um copo de 400 ml (5.3). Diluir com 150 ml de água.

Adicionar algumas gotas da solução indicadora de vermelho de metilo (4.1).

Se a extracção tiver sido feita pelo método 10.2, acidificar o meio com ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) até à viragem do indicador, acrescentando depois um excesso de 0,5 ml de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2).

Adicionar 3 g de cloreto de sódio (4.7) e levar à ebulição para eliminar o dióxido de carbono. Deixar arrefecer. Colocar o copo no agitador

▼B

magnético (5.2) e mergulhar os eléctrodos do medidor de pH (5.1), previamente calibrado, na solução.

Ajustar o pH exactamente a 6,3, primeiro com a solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/l (4.3) e por fim com a solução 0,025 mol/l (4.4).

Adicionar 20 g de D-manitol (4.6), dissolver completamente e homogeneizar. Titular com a solução de hidróxido de sódio 0,025 mol/l (4.4) até ao pH 6,3 (valor estável durante pelo menos 1 minuto). Seja x_1 o volume gasto na titulação.

8. **Solução em branco**

Preparar uma solução em branco, repetindo todo o processo a partir da preparação da solução, suprimindo unicamente o adubo. Seja x_0 o volume gasto na titulação.

9. **Equivalência em boro (B) da solução de hidróxido de sódio (4.4)**

Pipetar 20 ml (2,0 mg de B) da solução de calibração (4.5) para um copo de 400 ml e adicionar algumas gotas da solução indicadora de vermelho de metilo (4.1). Adicionar 3 g de cloreto de sódio (4.7) e, em seguida, solução de ácido clorídrico (4.2) até à viragem do indicador (4.1).

Completar o volume até cerca de 150 ml e levar lentamente à ebulição, para eliminar o dióxido de carbono. Deixar arrefecer. Colocar o copo no agitador magnético (5.2) e mergulhar os eléctrodos do medidor de pH (5.1), previamente calibrado, na solução. Ajustar o pH exactamente a 6,3, primeiro com a solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/l (4.3) e por fim com a solução 0,025 mol/l (4.4).

Adicionar 20 g de D-manitol (4.6), dissolver completamente e homogeneizar. Titular com a solução de hidróxido de sódio 0,025 mol/l (4.4) até ao pH 6,3 (valor estável durante pelo menos 1 minuto). Seja V_1 o volume gasto na titulação.

Preparar uma solução em branco da mesma maneira, substituindo a solução de calibração por 20 ml de água. Seja V_0 o volume gasto na titulação.

A equivalência (F) em boro da solução-padrão de NaOH (4.4), em mg/ml, é a seguinte:

$$F \text{ (em mg/ml)} = 2 / (V_1 - V_0)$$

1 ml da solução de hidróxido de sódio exactamente 0,025 mol/l, corresponde a 0,27025 mg de B.

10. **Expressão dos resultados**

A percentagem de boro contida no adubo é dada por:

$$B\ (\%) = \frac{(X_1 - X_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

em que:

B (%) é a percentagem de boro do adubo;

X_1 é o volume da solução de hidróxido de sódio 0,025 mol/l (4.4), necessário para a solução de ensaio, em ml;

X_0 é o volume da solução de hidróxido de sódio 0,025 mol/l (4.4), necessário para a solução em branco, em ml;

F é a equivalência em boro (B) da solução de hidróxido de sódio 0,025 mol/l (4.4), em mg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

a é o volume da parte alíquota (7.1) do extracto (6.1), em ml;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

▼B

Método 10.6

Determinação do cobalto em extractos de adubos por gravimetria com 1--nitroso-2-naftol

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece um método de determinação do cobalto em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do teor de cobalto.

3. **Resumo do processo**

O cobalto III forma um precipitado vermelho de $Co(C_{10}H_6ONO)_3$, $2H_2O$ com o 1-nitroso-2-naftol. Depois da conversão do cobalto presente no extracto em cobalto III, este é precipitado em meio de ácido acético com uma solução de 1-nitroso-2-naftol. Após filtração, o precipitado é lavado e seco até obtenção de uma massa constante, sendo em seguida pesado já na forma de $(C_{10}H_6ONO)_3$, $2H_2O$.

4. **Reagentes**

4.1. Solução de peróxido de hidrogénio (30 % de H_2O_2 d_{20} = 1,11 g/ml)

4.2. *Solução de hidróxido de sódio, aproximadamente 2 mol/l*

Dissolver 8 g de hidróxido de sódio em pastilhas em 100 ml de água.

4.3. *Solução diluída de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (d_{20} = 1,18 g/ml) com 1 volume de água.

4.4. Ácido acético a 99,7 % (CH_3CO_2H) (d_{20} = 1,05 g/ml)

4.5. *Solução de ácido acético (1 : 2), aproximadamente 6 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido acético (4.4) com 2 volumes de água.

4.6. Solução de 1-nitroso-2-naftol em 100 ml de ácido acético (4.4). Adicionar 100 ml de água morna. Homogeneizar e filtrar de imediato. A solução obtida deve ser imediatamente utilizada.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Cadinho filtrante P16/ISO 4793, de porosidade 4 e de 30 ml ou 50 ml de capacidade

5.2. Estufa de secagem regulada para 130 ± 2 °C

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Preparação da solução de cobalto*

Ver métodos 10.1 ou 10.2.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Transferir uma parte alíquota do extracto que não contenha mais de 20 mg de Co para um copo de 400 ml. Se o extracto tiver sido obtido pelo método 10.2, acidificar o meio com 5 gotas de ácido clorídrico (4.3). Adicionar cerca de 10 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.1). Deixar actuar o oxidante a frio durante 15 minutos e depois completar o volume com água até cerca de 100 ml. Cobrir o copo com um vidro de relógio. Levar à ebulição e deixar ferver durante cerca de 10 minutos. Arrefecer. Alcalinizar com a solução de hidróxido de sódio (4.2), gota a gota, até ter início a formação de um precipitado preto de hidróxido de cobalto.

7. **Técnica**

Adicionar 10 ml de ácido acético (4.4) e completar a solução com água até cerca de 200 ml. Aquecer até à ebulição. Com uma bureta, adicionar gota a gota 20 ml da solução de 1-nitroso-2-naftol (4.6), agitando constantemente. Terminar com uma agitação vigorosa, para fazer coagular o precipitado.

Filtrar com um cadinho filtrante (5.1) previamente tarado, tendo o cuidado de evitar o entupimento do filtro. Para isso, manter sempre algum líquido sobre o precipitado durante a filtração.

▼B

Lavar o copo com ácido acético diluído (4.5) para remover todo o precipitado. Lavar o precipitado depositado no filtro com ácido acético diluído (4.5) e a seguir, por três vezes, com água quente.

Secar numa estufa (5.2) a 130 ± 2 °C até se obter uma massa constante.

8. **Expressão dos resultados**

1 mg do precipitado de Co $(C_{10}H_6ONO)_3$, $2H_2O$ corresponde a 0,096381 mg de Co.

A percentagem de cobalto (Co) contida no adubo é dada por:

$$Co\ (\%) = X \times 0{,}0096381 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

em que:

X é a massa do precipitado, em mg;

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

a é o volume da parte alíquota da última diluição, em ml;

D é o factor de diluição dessa parte alíquota;

M é a massa da amostra para ensaio, em g.

Método 10.7

Determinação do cobre em extractos de adubos por titulação

1. **Objectivo**

O presente documento estabelece um método de determinação do cobre em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do teor de cobre.

3. **Resumo do processo**

Os iões cúpricos são reduzidos com iodeto de potássio em meio ácido:

$$2Cu^{++} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

O iodo libertado é titulado com uma solução-padrão de tiossulfato de sódio, na presença de amido como indicador, de acordo com a seguinte reacção:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

4. **Reagentes**

4.1. Ácido nítrico (HNO_3, d_{20} = 1,40 g/ml)

4.2. Ureia $[(NH_2)_2\ C = 0]$

4.3. *Solução de bifluoreto de amónio (NH_4HF_2), a 10 % (p/v)*

Conservar a solução num recipiente de plástico.

4.4. *Solução de hidróxido de amónio (1 + 1)*

Misturar 1 volume de hidróxido de amónio (NH_4OH, d_{20}: 0,9 g/ml) com 1 volume de água.

4.5. *Solução-padrão de tiossulfato de sódio*

Num balão volumétrico de 1 l, dissolver em água 7,812 g de tiossulfato de sódio penta-hidratado ($Na_2S_2O_35H_2O$). Esta solução deve ser preparada por forma que 1 ml = 2 mg de Cu. Para estabilizar a solução, adicionar algumas gotas de clorofórmio. A solução deve ser conservada num recipiente de vidro e resguardada da luz directa.

4.6. Iodeto de potássio (KI)

▼B

4.7. *Solução de tiocianato de potássio (KSCN a 25 % p/v)*

Conservar esta solução num frasco de plástico.

4.8. *Solução de amido, cerca de 0,5 %*

Colocar 2,5 g de amido num copo de 600 ml. Adicionar cerca de 500 ml de água. Levar à ebulição, com agitação permanente. Arrefecer até à temperatura ambiente. A solução não se conserva durante muito tempo. O período de conservação pode ser alargado, adicionando cerca de 10 mg de iodeto de mercúrio.

5. **Preparação da solução a analisar**

Preparação da solução de cobre

Ver métodos 10.1 e 10.2.

6. **Técnica**

6.1. *Preparação da solução a titular*

Transferir uma parte alíquota da solução que contenha entre 20 e 40 mg de Cu para um Erlenmeyer de 500 ml.

Remover o excesso de oxigénio eventualmente presente fervendo durante alguns instantes. Completar o volume com água até cerca de 100 ml. Adicionar 5 ml de ácido nítrico (4.1) e levar a ebulição, deixando ferver durante cerca de meio minuto.

Retirar o Erlenmeyer da placa de aquecimento e adicionar cerca de 3 g de ureia (4.2), retomando depois a ebulição durante cerca de meio minuto.

Retirar o Erlenmeyer da placa de aquecimento e adicionar 200 ml de água fria. Se necessário, arrefecer o conteúdo até à temperatura ambiente.

Adicionar pequenas quantidades de hidróxido de amónio (4.4) até se obter uma solução azul e em seguida adicionar 1 ml suplementar.

Adicionar 50 ml de solução de bifluoreto de amónio (4.3) e homogeneizar.

Adicionar 10 g de iodeto de potássio (4.6) e dissolver.

6.2. *Titulação da solução*

Colocar o Erlenmeyer num agitador magnético. Introduzir a barra no Erlenmeyer e regular o agitador à velocidade desejada.

Com uma bureta, adicionar a solução-padrão de tiossulfato de sódio (4.4) até que a intensidade da cor castanha devida à presença de iodo diminua.

Adicionar 10 ml da solução de amido (4.8).

Continuar a titular com a solução de tiossulfato de sódio (4.5) até ao desaparecimento quase total da cor púrpura.

Adicionar 20 ml da solução de tiocianato de potássio (4.7) e prosseguir a titulação até ao desaparecimento total da coloração azul violácea.

Registar o volume da solução de tiossulfato utilizada.

7. **Expressão dos resultados**

1 ml da solução-padrão de tiossulfato de sódio (4.5) corresponde a 2 mg de Cu.

A percentagem de cobre contida no adubo é dada por:

$$\text{Cu } (\%) = X \frac{V}{a \times M \times 5}$$

em que:

X é o volume de solução de tiossulfato de sódio utilizado, em ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

a é o volume da parte alíquota, em ml;

▼B

M é a massa da amostra para ensaio tratada pelos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Método 10.8

Determinação do ferro em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do ferro em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do teor total de ferro e/ /ou do teor de ferro solúvel em água.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequados do extracto, determinação do teor de ferro por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 10.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 10.4.

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio (30 % H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), isenta de micronutrientes

4.4. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Ver ponto 4.3 do método 10.4.

4.5. *Solução de calibração de ferro*

4.5.1. Solução-mãe de ferro (1 000 µg/ml)

Para um copo de 500 ml, pesa-se, com uma aproximação de 0,1 mg, 1 g de ferro puro, em fio. Juntar 200 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1) e 15 ml de solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Aquecer numa placa de aquecimento até dissolução completa do ferro. Deixar arrefecer e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

4.5.2. Solução de trabalho de ferro (100 µg/ml)

Introduzir 20 ml da solução-mãe (4.5.1) num balão volumétrico de 200 ml. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica: Ver ponto 5 do método 10.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do ferro (248,3 nm).

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de ferro*

Ver métodos 10.1 e/ou 10.2 e, sendo necessário, 10.3.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 10.4. Esta solução deve conter 10 % (v/v) de uma solução de sal de lantânio.

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 10.4. A solução em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 10.4.

▼B

Para obter uma gama de concentrações óptima para as determinações, compreendida entre 0 e 10 μg/ml de ferro, transferir para uma série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml da solução de trabalho (4.5.2). Se necessário, ajustar a concentração de ácido clorídrico por forma a aproximá-la o mais possível da concentração da solução para ensaio. Adicionar 10 ml da solução de sal de lantânio utilizada em 6.2. Completar o volume com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar. As soluções preparadas contêm, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 μg/ml de ferro.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 10.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 248,3 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 10.4.

A percentagem de ferro contida no adubo é dada por:

$$Fe\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 10.3 for utilizado, será:

$$Fe\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Fe é a quantidade de ferro do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio (6.2), em μg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco (7.1), em μg/ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

D é o factor da diluição efectuada no ponto 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D: Se (a1), (a2), (a3), …, (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), …, (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Método 10.9

Determinação do manganês em extractos de adubos por titulação

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do manganês em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo 1 E do presente regulamento prevê a declaração do teor de manganês.

3. **Resumo do processo**

Os iões cloreto eventualmente presentes no extracto são eliminados, levando o extracto à ebulição, após adição de ácido sulfúrico. O manganês é depois oxidado com bismutato de sódio, em meio de ácido nítrico. O permanganato formado é reduzido com um excesso de sulfato ferroso e este é depois titulado com uma solução de permanganato de potássio.

4. **Reagentes**

4.1. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4, d_{20} = 1,84 g/ml).

4.2. *Ácido sulfúrico, cerca de 9 mol/l*

Misturar cuidadosamente 1 volume de ácido sulfúrico concentrado (4.1) com 1 volume de água.

4.3. *Ácido nítrico, 6 mol/l*

Misturar 3 volumes de ácido nítrico (HNO_3, d_{20} = 1,40 g/ml) com 4 volumes de água.

▼B

4.4. *Ácido nítrico, 0,3 mol/l*

Misturar 1 volume de ácido nítrico 6 mol/l com 19 volumes de água.

4.5. Bismutato de sódio ($NaBiO_3$) a 85 %.

4.6. Diatomite (kieselguhr)

4.7. Ácido ortofosfórico, 15 mol/l (H_3PO_4, d_{20} = 1,71 g/ml).

4.8. *Solução de sulfato ferroso, 0,15 mol/l*

Num balão volumétrico de 1 l, dissolver em água 41,6 g de sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4$, $7H_2O$).

Adicionar 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1) e 25 ml de ácido ortofosfórico (4.7). Perfazer a 1 000 ml. Homogeneizar.

4.9. *Solução de permanganato de potássio 0,020 mol/l*

Pesar 3,160 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) com uma precisão de 0,1 mg. Dissolver e completar o volume a 1 000 ml com água.

4.10. *Solução de nitrato de prata, 0,1 mol/l*

Dissolver em água 1,7 g nitrato de prata ($AgNO_3$) e completar o volume a 100 ml.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Cadinho filtrante P16/ISO 4793, de porosidade 4 e de 50 ml de capacidade, montado num frasco de filtração de 500 ml.

5.2. Agitador magnético

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de manganês*

Ver métodos 10.1 e 10.2. Caso haja dúvidas quanto à presença de iões cloreto, efectuar um teste, adicionando à solução uma gota da solução de nitrato de prata (4.10).

6.2. Na ausência de iões cloreto, transferir uma parte alíquota do extracto que contenha 10 a 20 mg de manganês para um copo alto de 400 ml. Levar o volume a cerca de 25 ml por evaporação ou por adição de água. Adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1)

6.3. Se estiverem presentes iões cloreto, será necessário eliminá-los. Para isso, proceder do seguinte modo:

Transferir uma parte alíquota do extracto que contenha 10 a 20 mg de manganês para um copo alto de 400 ml. Adicionar 5 ml de ácido sulfúrico 9 mol/l (4.2). Dentro de uma câmara exaustora, aquecer numa placa de aquecimento até à ebulição e deixar ferver até se começar a dar uma franca libertação de fumos brancos. Prosseguir até que o volume fique reduzido a cerca de 2 ml (camada fina de líquido xaroposo no fundo do copo). Arrefecer até à temperatura ambiente.

Adicionar cuidadosamente 25 ml de água e efectuar novamente o teste de verificação da ausência de cloretos, adicionando à solução uma gota da solução de nitrato de prata (4.10). Se ainda estiverem presentes cloretos, adicionar 5 ml de ácido sulfúrico 9 mol/l (4.2) e repetir a operação.

7. **Técnica**

No copo de 400 ml que contém a solução para ensaio, adicionar 25 ml de ácido nítrico 6 mol/l (4.3) e 2,5 g de bismutato de sódio (4.5). Colocar o copo no agitador magnético (5.2) e agitar vigorosamente durante 3 minutos.

Adicionar 50 ml de ácido nítrico 0,3 mol/l (4.4) e agitar novamente. Filtrar sob vácuo com um cadinho filtrante (5.1) com o fundo recoberto de diatomite (4.6). Lavar várias vezes o cadinho com ácido nítrico 0,3 mol/l (4.4) até se obter um filtrado incolor.

Transferir o filtrado e a solução de lavagem para um copo de 500 ml. Homogeneizar e adicionar 25 ml da solução de sulfato ferroso 0,15 mol/l (4.8). Se o filtrado ficar amarelo depois da adição do sulfato ferroso, adicionar 3 ml de ácido ortofosfórico 15 mol/l (4.7).

Utilizando uma bureta, titular o excesso de sulfato ferroso com solução de permanganato de potássio 0,02 mol/l (4.9), até se obter uma coloração rosa estável durante um minuto. Efectuar um ensaio em

▼B

branco nos mesmos moldes, suprimindo unicamente a amostra para análise.

Nota

Não pôr a solução oxidada em contacto com borracha.

8. **Expressão dos resultados**

1 ml de solução de permanganato de potássio 0,02 mol/l corresponde a 1,099 mg de manganês (Mn).

A percentagem de manganês contida no adubo é dada por:

$$Mn\ (\%) = (x_b - x_s) \times 0{,}1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

em que:

x_b é o volume do permanganato utilizado no ensaio em branco, em ml;

x_s é o volume do permanganato utilizado na amostra para ensaio, em ml;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

a é o volume da parte alíquota do extracto, em ml;

mol/l é a massa da amostra para ensaio, em g.

Método 10.10

Determinação do molibdénio em extractos de adubos por gravimetria com 8--hidroxiquinolina

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do molibdénio em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do teor de molibdénio.

3. **Resumo do processo**

O teor de molibdénio é determinado por precipitação deste em condições específicas, na forma de oxinato de molibdenilo.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido sulfúrico, aproximadamente 1 mol/l*

Num balão volumétrico de 1 l, que contenha já 800 ml de água, verter cuidadosamente 55 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4, d_{20} = 1,84 g/ml) e homogeneizar. Após arrefecimento, completar o volume a um litro. Homogeneizar.

4.2. *Solução diluída de hidróxido de amónio (1 : 3)*

Misturar 1 volume de solução concentrada de hidróxido de amónio (NH_4OH, d_{20} = 0,9 g/ml) com 3 volumes de água.

4.3. *Solução diluída de ácido acético (1 : 3)*

Misturar 1 volume de ácido acético concentrado (99,7 % CH_3COOH, d_{20} = 1,049 g/ml) com 3 volumes de água.

4.4. *Solução de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)*

Num balão volumétrico de 100 ml, dissolver em água 5 g de Na_2EDTA. Completar até à marca de referência e homogeneizar.

4.5. *Solução-tampão*

Num balão volumétrico de 100 ml, dissolver em água 15 ml de ácido acético concentrado e 30 g de acetato de amónio. Perfazer a 100 ml.

4.6. *Solução de 8-hidroxiquinolina (oxina)*

Num balão volumétrico de 100 ml, dissolver 3 g de 8-hidroxiquinolina em 5 ml de ácido acético concentrado. Adicionar 80 ml de água.

▼B

Adicionar, gota a gota, a solução de hidróxido de amónio (4.2), até a solução ficar turva e, em seguida, o ácido acético (4.3) até a solução voltar a ficar límpida.

Completar o volume a 100 ml com água.

5. **Aparelhos e utensílios**

5.1. Cadinho de filtração P16/ISO 4793, de porosidade 4 e 30 ml de capacidade

5.2. Medidor de pH com eléctrodo de vidro

5.3. Estufa de secagem regulada para 130-135 °C

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. Preparação da solução de molibdénio. Ver método 10.1 e método 10.2

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução para ensaio*

Colocar num copo de 250 ml um parte alíquota que contenha 25 a 100 mg de Mo. Perfazer o volume a 50 ml com água.

Ajustar esta solução a um pH de 5, adicionando a solução de ácido sulfúrico (4.1), gota a gota. Adicionar 15 ml da solução de EDTA (4.4) e, a seguir, 5 ml da solução-tampão (4.5). Completar até cerca de 80 ml com água.

7.2. *Obtenção e lavagem do precipitado*

Obtenção do precipitado

Aquecer ligeiramente a solução. Adicionar a solução de oxina (4.6), agitando constantemente. Prosseguir a precipitação até já não se observar a formação de qualquer depósito. Adicionar um excesso de reagente, até a solução sobrenadante ficar ligeiramente amarelada. Em geral, é suficiente um volume de 20 ml. Continuar a aquecer suavemente o precipitado durante dois a três minutos.

Filtração e lavagem

Filtrar com um cadinho filtrante (5.1). Lavar diversas vezes com volumes de 20 ml de água quente. As águas de lavagem devem tornar-se progressivamente incolores, o que indica a ausência de oxina.

7.3. *Pesagem do precipitado*

Secar o precipitado a uma temperatura entre 130 e 135 °C até à obtenção de uma massa constante (pelo menos 1 hora).

Deixar arrefecer num exsicador e pesar.

8. **Expressão dos resultados**

1 mg de oxinato de molibdenilo, $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, corresponde a 0,2305 mg de Mo.

A percentagem de molibdénio contida no adubo é dada por:

$$\text{Mo } (\%) = X \times 0{,}02305 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

em que:

X é a massa do precipitado de oxinato de molibdenilo, em mg;

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

a é o volume da parte alíquota da última diluição, em ml;

D é o factor de diluição da parte alíquota;

M é a massa da amostra para ensaio, em g.

▼B

Método 10.11

Determinação do zinco em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica

1. **Objectivo**

O presente documento descreve um método de determinação do zinco em extractos de adubos.

2. **Âmbito de aplicação**

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que o Anexo I E do presente regulamento prevê a declaração do teor de zinco.

3. **Resumo do processo**

Após tratamento e diluição adequadas do extracto, determinação do teor de zinco por espectrometria de absorção atómica.

4. **Reagentes**

4.1. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 mol/l*

Ver ponto 4.1 do método 10.4.

4.2. *Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 mol/l*

Ver ponto 4.2 do método 10.4.

4.3. *Soluções de sal de lantânio (10 g de La por litro)*

Ver ponto 4.3 do método 10.4.

4.4. *Soluções de calibração de zinco*

4.4.1. Solução-mãe de zinco (1 000 μg/ml)

Num balão volumétrico de 1 000 ml, dissolver 1 g de zinco, em pó ou em lâminas, pesado com a precisão de 0,1 mg, em 25 ml de ácido clorídrico 6 mol/l (4.1). Quando o zinco estiver totalmente dissolvido, completar o volume com água e homogeneizar.

4.4.2. Solução de trabalho de zinco (100 μg/ml)

Num balão volumétrico de 200 ml, diluir 20 ml da solução-mãe (4.4.1) com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2). Completar o volume com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

5. **Aparelhos e utensílios**

Espectrómetro de absorção atómica.

Ver ponto 5 do método 10.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do zinco (213,8 nm). O aparelho deverá permitir efectuar uma correcção de fundo.

6. **Preparação da solução a analisar**

6.1. *Solução de extracto de zinco*

Ver métodos 10.1 e/ou 10.2.

6.2. *Preparação da solução para ensaio*

Ver ponto 6.2 do método 10.4. A solução para ensaio deve conter 10 % em volume de solução de sal de lantânio (4.3).

7. **Técnica**

7.1. *Preparação da solução em branco*

Ver ponto 7.1 do método 10.4. A solução em branco deve conter 10 % em volume da solução de sal de lantânio utilizada no ponto 6.2.

7.2. *Preparação das soluções de calibração*

Ver ponto 7.2 do método 10.4. Para obter um intervalo óptimo compreendido entre 0 e 5 μg/ml de zinco, introduzir, numa série de balões volumétricos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustar a concentração de ácido clorídrico, de forma a aproximá-la tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para ensaio. Adicionar a cada balão 10 ml da solução de sal de lantânio utilizada

▼B

no ponto 6.2. Perfazer o volume a 100 ml com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/l (4.2) e homogeneizar.

Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, e 5 μg/ml de zinco.

7.3. *Determinação*

Ver ponto 7.3 do método 10.4. Prepara-se o espectrómetro (5) para as leituras no comprimento de onda de 213,8 nm.

8. **Expressão dos resultados**

Ver ponto 8 do método 10.4.

A percentagem de zinco contida no adubo é dada por:

$$Zn\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Se o método 10.3 tiver sido utilizado, será:

$$Zn\ (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

em que:

Zn é a quantidade de zinco do adubo, expressa em percentagem;

x_s é a concentração da solução para ensaio, em μg/ml;

x_b é a concentração da solução em branco, em μg/ml;

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml;

D é o factor correspondente à diluição efectuada em 6.2;

M é a massa da amostra para ensaio recolhida pelos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D:

Se (a1), (a2), (a3), …, (ai) e (a) forem partes alíquotas sucessivas e (v1), (v2), (v3), …, (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição D será:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

ANEXO V

A. **LISTA DE DOCUMENTOS QUE OS FABRICANTES OU OS SEUS REPRESENTANTES DEVEM CONSULTAR POR FORMA A PREPARAR UM PROCESSO TÉCNICO DOCUMENTAL PARA ADITAMENTO DE NOVOS TIPOS DE ADUBOS AO ANEXO I DO PRESENTE REGULAMENTO**

1. Guia para a preparação do processo técnico documental relativo à candidatura dos adubos à menção «ADUBO CE».

   Jornal Oficial das Comunidades Europeias C 138 de 20.5.1994, p. 4.

2. Directiva 91/155/CEE da Comissão, de 5 de Março de 1991, que define e estabelece, nos termos do artigo 10.º da Directiva 88/379/CEE do Conselho, as modalidades do sistema de informação específico relativo às preparações perigosas.

   Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 76 de 22.3.1991, p. 35.

3. Directiva 93/112/CE da Comissão, de 10 de Dezembro de 1993, que altera a Directiva 91/155/CEE da Comissão, que define e estabelece, nos termos do artigo 10.º da Directiva 88/379/CEE do Conselho, as modalidades do sistema de informação específico relativo às preparações perigosas.

   Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 314 de 16.12.1993, p. 38.

B. **NORMAS DE ACREDITAÇÃO RELATIVAS AOS LABORATÓRIOS QUE SÃO COMPETENTES PARA FORNECER OS SERVIÇOS NECESSÁRIOS À AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE DOS ADUBOS CE COM AS PRESCRIÇÕES DO PRESENTE REGULAMENTO E DOS SEUS ANEXOS**

1. Norma aplicável a nível dos laboratórios:

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

2. Norma aplicável a nível dos organismos de acreditação:

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