

# MINISTÉRIOS DA ADMINISTRAÇÃO INTERNA, DA AGRICULTURA, DA INDÚSTRIA E ENERGIA E DO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS.

Portaria n.º 149/94

de 16 de Março

Considerando as directivas comunitárias que visam a eliminação dos obstáculos técnicos ao comércio dos adubos químicos com indicação «adubo CEE»;

Ao abrigo do disposto no n.º 2 do artigo 2.º do Decreto-Lei n.º 256/90, de 7 de Agosto:

Manda o Governo, pelos Ministros da Administração Interna, da Agricultura, da Indústria e Energia e do Ambiente e Recursos Naturais, o seguinte:

1.º Sem prejuízo da aplicação das Portarias n.ºs 909-A/90 e 909-B/90, de 27 de Setembro, a presente portaria é aplicável aos adubos elementares à base de nitrato de amónio, fabricados por via química, com um teor de azoto superior a 28% em peso, os quais podem conter na sua composição aditivos inorgânicos ou substâncias inertes tais como calcário, dolomite moída, sulfato de magnésio, kieserite e ou outras substâncias que não devem aumentar a sua sensibilidade térmica nem a sua tendência à detonação.

2.º A indicação «adubo CEE» deverá ser aposta nos adubos referidos no n.º 1.º que correspondam às características e aos limites fixados no anexo I da presente portaria.

3.º Não será proibida, restringida ou entravada, por motivos relacionados com as condições estabelecidas na presente portaria, a colocação no mercado dos adubos munidos da indicação «adubo CEE» desde que correspondam ao estipulado no n.º 2.º, sem prejuízo do disposto no n.º 7.º

4.º Os adubos CEE só podem ser colocados à disposição do utilizador devidamente embalados, obedecendo o seu transporte às regulamentações relativas ao transporte de matérias perigosas.

5.º — 1 — Os adubos referidos no n.º 1.º, colocados no mercado e munidos de indicação «adubo CEE», são submetidos a controlos oficiais, para verificação da sua conformidade com as disposições da presente portaria e seu anexo I.

2 — O cumprimento das disposições indicadas no n.º 1 é verificado através dos métodos de controlo constantes do anexo II desta portaria.

6.º Os adubos CEE que correspondam às prescrições da presente portaria obedecem ao disposto no Decreto-Lei n.º 224/87, de 3 de Junho, no que se refere à armazenagem.

7.º Se se verificar, com base em regulamentação circunstanciada, que um adubo, apesar de corresponder às prescrições desta portaria, constitui um perigo para a segurança, saúde ou para o ambiente, a sua colocação no mercado deve ser proibida provisoriamente ou sujeita a condições especiais.

Ministérios da Administração Interna, da Agricultura, da Indústria e Energia e do Ambiente e Recursos Naturais.

Assinada em 8 de Fevereiro de 1994.

O Ministro da Administração Interna, *Manuel Dias Loureiro*. — O Ministro da Agricultura, *Arlindo Marques da Cunha*. — O Ministro da Indústria e Energia, *Luís Fernando Mira Amaral*. — A Ministra do Ambiente e Recursos Naturais, *Maria Teresa Pinto Basto Gouveia*.

## ANEXO I

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

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°C a 50°C, não deve ultrapassar 4%, em peso.

2 — Componentes combustíveis:

A percentagem em peso 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 peso, e não deve ultrapassar 0,4% para os adubos com teor igual ou superior a 28% mas inferior a 31,5%, em peso.

3 — pH:

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

4 — Análise granulométrica:

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

5 — Cloro:

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

6 — Metais pesados:

Não deve verificar-se nenhuma adição deliberada de metais pesados e a quantidade presente destes metais não deve ultrapassar limites fixados.

6.1 — O teor de cobre não deve ultrapassar 10 mg/kg.

6.2 — Não são especificados limites para outros metais pesados.

## ANEXO II

### Métodos de controlo dos valores limite fixados pelo anexo I

#### Método 1. Método para a aplicação dos ciclos térmicos

1 — Objectivo e campo 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.

2 — Ciclos térmicos referidos no anexo I:

2.1 — Campo 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 e definição:

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

2.3 — Aparelhos e utensílios:

Material corrente de laboratório, nomeadamente:

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

Balões de Erlenmeyer com uma capacidade de 150 ml cada um.

2.4 — Técnica:

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

De duas em duas horas, cada balão de 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.

#### Método 2. Determinação da retenção de óleo

1 — Objectivo e campo de aplicação:

O presente documento define um método 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 óleo 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 toma de ensaio em gasóleo durante um tempo determinado, depois do que se escorre o gasóleo em excesso, em condições definidas. Determinação do aumento de massa da toma de ensaio.

## 4 — Reagentes:

## Gasóleo:

Viscosidade máxima: 5 mPa.s a 40°C;  
 Massa volumica: 0,8 g/ml a 0,85 g/ml a 20°C.

Teor de enxofre:  $\leq 1,0\%$  (m/m);

Cinza:  $\leq 0,1\%$  (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 (n.º 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/m<sup>2</sup>.

5.6 — Papel absorvente (qualidade laboratorial).

6 — Técnica:

6.0 — Efectuam-se duas determinações em rápida sucessão em tomas separadas da mesma amostra.

6.1 — Separam-se as partículas com menos de 0,5 mm por meio do peneiro (n.º 5.4). Para cada determinação, pesam-se 50 g da amostra no copo (n.º 5.2) com uma aproximação de 0,01 g.

Adiciona-se gasóleo (n.º 4), em quantidade suficiente para cobrir completamente os grânulos, e mexe-se com cuidado, a fim de assegurar uma humedificação completa da sua superfície. Deixa-se repousar a amostra no copo durante uma hora, a 25°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), depois de o ter tapado com um vidro de relógio.

6.2 — Filtra-se o conteúdo do copo através do funil (n.º 5.3) equipado com o peneiro (n.º 5.4). Deixa-se ficar durante uma hora a parte retida no peneiro, para que a maior parte do óleo em excesso possa escorrer.

6.3 — Sobre uma superfície lisa colocam-se duas folhas de papel de filtro (n.º 5.5) (de cerca de 500 mm  $\times$  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 colocam-se duas camadas de papel absorvente (n.º 5.6); deita-se o conteúdo do peneiro (n.º 5.4) sobre o papel absorvente e espalha-se uniformemente com o auxílio de um pincel macio e achatado. Ao fim de dois minutos, levanta-se um dos lados do papel absorvente de modo que os grânulos passem para cima do papel de filtro, após o que são espalhados uniformemente com o auxílio do pincel. Coloca-se 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 pressão muito leve, fazem-se rolar os grânulos entre as folhas de papel de filtro. Interrompe-se a operação de oito em oito movimentos circulares e levantam-se 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 (24 movimentos circulares, 2 levantamentos das margens).

De seguida, insere-se 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, deixam-se rolar os grânulos para a nova folha.

Depois de ter coberto os grânulos com uma nova folha de papel de filtro, repete-se a mesma operação tal como atrás descrita. Imediatamente depois desta operação, deitam-se os grânulos num cristalizador previamente tarado e, através de uma nova pesagem, determina-se, com uma aproximação de 0,01 g, a massa da quantidade de gasóleo retida.

6.4 — Repetição do processo do rolamento e nova pesagem:

Se se verificar que a quantidade de gasóleo retida na toma é igual ou superior a 2,00 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 no n.º 6.3 (2  $\times$  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 ( $Rn$ ) de cada determinação (n.º 6.0), expressa em percentagem em massa da toma de ensaio peneirada, é dada pela fórmula:

$$Rn = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

em que:

$m_1$  é a massa, em gramas, da toma de ensaio peneirada (n.º 6.1);  
 $m_2$  é a massa, em gramas, da toma de ensaio, de acordo com o n.º 6.3 ou o n.º 6.4, respectivamente, sendo o resultado da última pesagem.

Toma-se como resultado final a média aritmética das duas determinações individuais.

## Método 3. Determinação dos componentes combustíveis

1 — Objectivo e campo de aplicação:

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

2 — Resumo do processo:

O dióxido de carbono proveniente do material calcário 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:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida.

3.1 — Óxido de crómio (VI)  $\text{CrO}_3$ , pró-análise.

3.2 — Ácido sulfúrico diluído a 60%, em volume:

Mesem-se 360 ml de água para um copo de 1 l e adicionam-se com precaução 640 ml de ácido sulfúrico (densidade a 20°C = 1,83 g/ml).

3.3 — Nitrato de prata: solução 0,1 M.

3.4 — Solução de hidróxido de bário:

Pesam-se 15 g de hidróxido de bário [ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] e dissolvem-se em água quente. Transferem-se para um balão de 1 l.

Deixa-se arrefecer, perfaz-se o volume, agita-se e filtra-se por filtro de pregas.

3.5 — Ácido clorídrico: solução padrão 0,1 M.

3.6 — Hidróxido de sódio: solução padrão 0,1 M.

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

3.8 — Fenoltaleína: solução a 2 g/l em álcool etílico a 60%, em volume.

3.9 — Cal sodada: dimensão das partículas — de 1,0 mm 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 fritado, com uma capacidade de 15 ml; diâmetro da placa — 20 mm; altura total — 50 mm; porosidade — 4 (diâmetro dos poros — de 5  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ );  
 Copo de 600 ml.

4.2 — Azoto comprimido (por exemplo em garrafa).

4.3 — Aparelho composto pelas partes seguintes, ligadas por juntas esmerilhadas esféricas, se possível (v. figura 1):

4.3.1 — Tubo de absorção (A), com cerca de 200 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro, cheio de cal sodada (n.º 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 frascos, de absorção ( $F_1$  e  $F_2$ ), com 32 mm a 35 mm de diâmetro, cujo distribuidor de gás é constituído por um disco de 10 mm de vidro fritado de fraca porosidade.

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 — Toma para análise:

Pesam-se 10 g de nitrato de amónio com uma aproximação de 0,001 g.

5.2 — Eliminação dos carbonatos:

Coloca-se a toma para análise no balão de reacção B. Adicionam-se 100 ml de ácido sulfúrico (n.º 3.2). Os grânulos dissolvem-se em cerca de dez minutos à temperatura ambiente.

Monta-se o aparelho em conformidade com a figura 1: liga-se o tubo de absorção (A), de um lado, à fonte de azoto (n.º 4.2), por intermédio de uma protecção hidráulica de 5 mm a 6 mm de altura de mercúrio e, do outro lado, ao tubo de alimentação que mergulha no balão de reacção. Monta-se a coluna de fraccionamento de Vigreux (C') e o condensador (C) alimentado com água de arrefecimento.

Depois da regulação do caudal de azoto de modo a fazer passar uma corrente moderada através da solução, leva-se esta à ebulição e aquece-se durante dois minutos. Passado este tempo, já não deve haver efervescência. Se ainda houver efervescência, continua-se a aquecer durante trinta minutos. Deixa-se arrefecer durante vinte minutos, pelo menos, com o azoto a atravessar a solução.

Completa-se 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<sub>1</sub> e F<sub>2</sub>). A corrente de azoto deve continuar a atravessar a solução durante a montagem. Introduzem-se rapidamente 50 ml de solução de hidróxido de bário (n.º 3.4) em cada um dos frascos de absorção.

Faz-se borbulhar uma corrente de azoto durante cerca de dez minutos. A solução deve permanecer límpida nos frascos de absorção. Se tal não acontecer, repete-se o processo de eliminação dos carbonatos.

### 5.3 — Oxidação e absorção:

Depois de retirado o tubo de alimentação do azoto, introduzem-se rapidamente através da tubuladura do balão de reacção (B) 20 g de trióxido de crómio (n.º 3.1) e 6 ml de solução de nitrato de prata (n.º 3.3). Liga-se o aparelho à bomba aspiradora e regula-se a corrente de azoto de modo que as bolhas de gás se escapem, em fluxo regular, através dos frascos de absorção (F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub>) de vidro fritado.

Leva-se o conteúdo do balão de reacção (B) à ebulição, que se mantém durante uma hora e trinta minutos<sup>(1)</sup>. 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 fritado. A operação decorre satisfatoriamente quando a solução de hidróxido de bário no frasco de absorção (F<sub>2</sub>) permanecer límpida. Caso contrário, repete-se o ensaio. Suspende-se o aquecimento e desmonta-se o aparelho. Lava-se cada um dos distribuidores com água no interior e no exterior para remover o hidróxido de bário e recolhem-se as águas de lavagem no frasco de absorção correspondente. Colocam-se os distribuidores, um depois do outro, num copo de 600 ml, que, posteriormente, servirá para a determinação.

Filtra-se rapidamente sob vácuo o conteúdo do frasco de absorção (F<sub>2</sub>) e depois o do frasco de absorção (F<sub>1</sub>) através do cadinho de vidro sinterizado. Arrasta-se o precipitado dos frascos de absorção com um jacto de água e lava-se o cadinho com 50 ml dessa água. Coloca-se o cadinho no copo de 600 ml. Adicionam-se cerca de 100 ml de água fervida (n.º 3.10). Deitam-se 50 ml de água fervida em cada um dos frascos de absorção e faz-se passar uma corrente de azoto através dos distribuidores durante cinco minutos. Reúnem-se as águas à do copo. Repete-se a operação para assegurar que os distribuidores fiquem bem lavados.

### 5.4 — Determinação dos carbonatos provenientes de matérias orgânicas:

Adicionam-se ao conteúdo do copo 5 gotas de fenolftaleína (n.º 3.8). A solução torna-se vermelha. Junta-se ácido clorídrico (n.º 3.5), gota a gota, até a cor rosada desaparecer. Mexe-se bem a solução no cadinho para verificar que a cor rosada não reaparece. Adicionam-se 5 gotas de azul de bromofenol e titula-se com ácido clorídrico até à viragem para amarelo. Voltam-se a adicionar 10 ml de ácido clorídrico.

Leva-se a solução à ebulição, que se mantém durante não mais que um minuto, devendo assegurar-se que não subsiste precipitado no líquido.

Arrefece-se e titula-se por retorno com a solução de hidróxido de sódio (n.º 3.6).

### 6 — Ensaio em branco:

Efectua-se um ensaio em branco paralelamente à determinação, seguindo a mesma técnica e utilizando a mesma quantidade de todos os reagentes.

### 7 — Expressão dos resultados:

O teor de componentes combustíveis, 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 = a massa, em gramas, da toma para análise;

V<sub>1</sub> = o volume total, em mililitros, de ácido clorídrico 0,1 M, adicionado depois da viragem da fenolftaleína;

V<sub>2</sub> = o volume, em mililitros, de solução de hidróxido de sódio 0,1 M utilizado para a determinação por retorno.

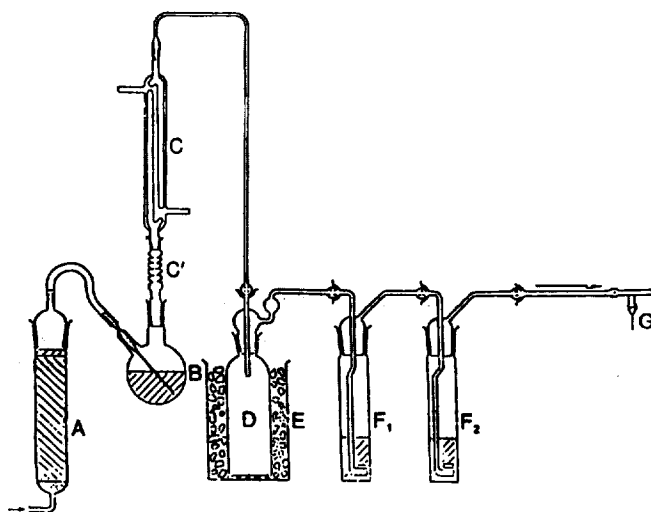


Fig. 1

A = tubo de absorção cheio de cal sodada.

B = balão de reacção.

C' = coluna de fraccionamento (Vigreux) de 150 mm de comprimento.

C = condensador de parede dupla de 200 mm de comprimento.

D = garrafa de Drechsel de 250 ml.

E = banho de gelo.

F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> = frascos de absorção:

Diâmetro: 32 mm-35 mm, munidos de juntas de vidro esmerilhadas esféricas;

Distribuidores: discos de 10 mm de vidro fritado de fraca porosidade.

G = dispositivo regulador de aspiração.

### Método 4. Determinação do pH

#### 1 — Objectivo e campo 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:

Dissolvem-se 3,40 g ± 0,01 g de di-hidrogenoortofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) em cerca de 400 ml de água. Por outro lado, dissolvem-se 3,55 g ± 0,01 g de hidrogenoortofosfato dissódico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) em cerca de 400 ml de água. Transferem-se as duas soluções sem perdas para um balão graduado de 1000 ml, perfaz-se o volume e homogeneiza-se.

Conserva-se esta solução num recipiente hermético.

#### 3.2 — Solução tampão pH 4,00 a 20°C:

Dissolvem-se 10,21 g ± 0,01 g de hidrogenoftalato de potássio (KHC<sub>8</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) em água; transferem-se sem perdas para um balão graduado de 1000 ml, perfaz-se o volume e homogeneiza-se.

Conserva-se esta solução num recipiente hermético.

#### 3.3 — Podem-se utilizar soluções de pH padrão 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:

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

#### 5.2 — Determinação:

Deitam-se 100,0 ml de água sobre 10 g (± 0,01 g) da amostra, num copo de 250 ml. Eliminam-se as fracções insolúveis por filtração, decantação ou centrifugação do líquido. Mede-se o valor do

pH da solução límpida à temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  em condições idênticas às seguidas durante a calibração.

6 — Expressão dos resultados:

Indicam-se as médias dos dois valores obtidos, por um lado, para A e para A+B, por outro.

#### Método 5. Determinação da granulometria

1 — Objectivo e campo de aplicação:

O presente documento define o processo utilizado para determinar a granulometria dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

2 — Resumo do processo:

A toma de ensaio é peneirada, por meio de um conjunto de três peneiros encaixados, à mão ou mecanicamente. Regista-se a quantidade retida em cada peneiro e calculam-se 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 2,0 mm, 1,0 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 às amostras de ensaio.

4 — Técnica:

4.1 — Divide-se a amostra, de modo representativo, em porções de cerca de 100 g.

4.2 — Pesa-se uma dessas porções, com uma aproximação de 0,1 g.

4.3 — Dispõem-se os peneiros encaixados por ordem crescente de abertura recipiente, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm; coloca-se a toma de ensaio (n.º 4.2) no peneiro superior. Ajusta-se a tampa sobre o peneiro superior.

4.4 — Agita-se, 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. Continua-se durante dez minutos ou até que a quantidade que passa através de cada peneiro, durante um minuto, seja inferior a 0,1 g.

4.5 — Removem-se os peneiros um após o outro e recolhem-se as fracções que os mesmos contêm, escovam-se suavemente do exterior com o auxílio de uma escova macia, se necessário.

4.6 — Pesa-se 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 — Convertem-se as massas das fracções recolhidas em percentagens do total das massas das fracções (e não da massa inicial ensaiada).

Calcula-se a percentagem de material recolhido no recipiente (isto é, <0,5 mm) A %.

Calcula-se a percentagem retida no peneiro de 0,5 mm — B %.

Calcula-se 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 não devem variar em valor absoluto mais de 1,0 % para A nem mais de 1,5 % para B. Caso contrário, repete-se o ensaio.

6 — Expressão dos resultados:

6.1 — Indica-se a média dos dois resultados obtidos para A e para A+B.

#### Método 6. Determinação do teor de cloro (como ião cloro)

1 — Objectivo e campo de aplicação:

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

2 — Resumo do processo:

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

3 — Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água utilizada deve ser destilada ou desmineralizada e isenta de iões cloro.

3.1 — Ácido nítrico.

3.2 — Ácido nítrico concentrado (densidade de  $20^{\circ}\text{C} = 1,40 \text{ g/ml}$ ).

3.3 — Solução padrão de nitrato de prata 0,1 M. — Conserva-se a solução num frasco castanho.

3.4 — Solução padrão de nitrato de prata 0,004 M. — Prepara-se esta solução no momento da utilização.

3.5 — Solução padrão de cloreto de potássio 0,1 M. — Pesam-se, com uma aproximação de 0,1 mg, 3,7276 g de cloreto de potássio, previamente seco durante uma hora na estufa a  $130^{\circ}\text{C}$  e arrefecido num exsiccador até à temperatura ambiente. Dissolve-se num pouco de água e transfere-se sem perdas para um balão graduado de 500 ml. Perfaz-se o volume e homogeneiza-se.

3.6 — Solução padrão de cloreto de potássio 0,004 M. — Prepara-se esta solução no momento da sua utilização.

4 — Aparelhos e utensílios:

4.1 — Potenciómetro com eléctrodo indicador de prata e eléctrodo de referência de calomelano, sensibilidade 2 mV (potencial de  $-500 \text{ mV}$  a  $+500 \text{ mV}$ ).

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

Nota. — Esta ponte não é necessária se forem utilizados eléctrodos de sulfato de prata e de mercúrio.

4.3 — Agitador magnético, com uma haste revestida de teflão.

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

5 — Técnica:

5.1 — Determinação do título da solução de nitrato de prata:

Medem-se 5,00 ml e 10,00 ml da solução padrão de cloreto de potássio (n.º 3.6) para dois copos de forma baixa com uma capacidade adequada (250 ml por exemplo). Efectua-se a titulação do conteúdo de cada copo do seguinte modo: adicionam-se 5 ml da solução de ácido nítrico (n.º 3.2), 120 ml de acetona (n.º 3.1) e uma quantidade de água suficiente para perfazer um volume total de cerca de 150 ml. Introduce-se no copo a haste do agitador magnético (n.º 4.3) e liga-se este último.

Mergulha-se o eléctrodo de prata (n.º 4.1) e a extremidade livre da ponte (n.º 4.2) na solução. Ligam-se os eléctrodos ao potenciómetro (n.º 4.1) e, depois de se ter verificado o zero do aparelho, regista-se o valor do potencial de partida. Titula-se, utilizando a microbureta (n.º 4.4), adicionando inicialmente 4 ml ou 9 ml, respectivamente, da solução de nitrato de prata correspondente à solução padrão de cloreto de potássio utilizada. Continuam a adicionar-se volumes de 0,1 ml, para as soluções 0,004 M, e de 0,05 ml, para as soluções de 0,1 M.

Depois de cada adição, aguarda-se a estabilização do potencial. Registam-se 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, registam-se os sucessivos incrementos ( $\Delta_1 E$ ) do potencial E. Numa quarta coluna, registam-se 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 ml 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:

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

em que:

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

$V_1$  é o volume, em mililitros, da última porção da solução de nitrato de prata adicionada (0,1 ml 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  $\Delta_2 E$  (v. exemplo no quadro n.º 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 mililitros, pela fórmula:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

em que:

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

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

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:

Pesa-se, com uma aproximação de 0,01 g, uma quantidade de amostra entre 10 g e 20 g. Transfere-se quantitativamente para um copo de 250 ml. Juntam-se 20 ml de água, 5 ml de solução de ácido nítrico (n.º 3.2), 120 ml de acetona (n.º 3.1) e o volume de água suficiente para perfazer um volume total de cerca de 150 ml.

Introduce-se no copo a haste do agitador magnético (n.º 4.3) e liga-se este último. Mergulha-se o eléctrodo de prata (n.º 4.1) e a extremidade livre da ponte (n.º 4.2) na solução, ligam-se os eléctrodos ao potenciómetro (n.º 4.1) e, depois de verificar o zero do aparelho, regista-se o valor do potencial de partida.

Titula-se, com a solução de nitrato de prata, adicionando sucessivamente com a microbureta (n.º 4.4) fracções de 0,1 ml. Depois de cada adição, aguarda-se a estabilização do potencial.

Continua-se a titulação tal como indicado no n.º 5.1 a partir do quarto parágrafo: «Registam-se 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.

Calcula-se a percentagem do cloro (Cl) através da fórmula:

$$Cl\% = \frac{0,03545 \times T \times (V_3 - V_4) \times 100}{m}$$

em que:

T é o número que indica a molaridade da solução de nitrato de prata utilizada;

V<sub>4</sub> é o resultado, em mililitros, de ensaio em branco (n.º 5.2);

V<sub>3</sub> é o valor, em mililitros, do V<sub>eq</sub> correspondente à determinação (n.º 5.4);

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

QUADRO N.º 1

#### Exemplo

| Volume da solução de nitrato de prata<br>$\bar{V}$ | Potencial<br>$\bar{E}$ | $\Delta_1 E$ | $\Delta_2 E$ |
|----------------------------------------------------|------------------------|--------------|--------------|
| ml                                                 | mV                     |              |              |
| 4,80                                               | 176                    | 35           | + 37         |
| 4,90                                               | 211                    |              |              |
| 5,00                                               | 283                    |              |              |
| 5,10                                               | 306                    |              |              |
| 5,20                                               | 319                    |              |              |

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

#### Método 7. Determinação do cobre

##### 1 — Objectivo e campo de aplicação:

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

##### 2 — Resumo do processo:

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

##### 3 — Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água utilizada deve ser destilada ou de pureza equivalente.

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

3.2 — Ácido clorídrico: solução 6 M.

3.3 — Ácido clorídrico: solução 0,5 M.

3.4 — Nitrato de amónio.

3.5 — Peróxido de hidrogénio a 30 %.

3.6 — Solução de cobre (\*) (solução mãe):

Pesa-se 1 g de cobre puro, com uma aproximação de 0,001 g, dissolve-se em 25 ml da solução de ácido clorídrico 6 M (n.º 3.2), adicionam-se 5 ml de peróxido de hidrogénio (n.º 3.5) e dilui-se com água até 1 l.

3.6.1 — Solução de cobre a 10 mcg/ml:

Diluem-se 10 ml da solução mãe (n.º 3.6) com água até perfazer 100 ml; diluem-se 10 ml da solução resultante com água até perfazer 100 ml.

1 ml da solução final contém 10 mcg 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 a análise:

Pesam-se, com uma aproximação de 0,001 g, 25 g da amostra, introduzem-se num copo de precipitação de 400 ml, adicionam-se cuidadosamente 20 ml de ácido clorídrico (n.º 3.1) (pode registar-se uma reacção bastante viva devido à formação de dióxido de carbono). Adiciona-se mais ácido clorídrico, se necessário. Quando a efervescência tiver cessado, leva-se à secura num banho-maria, agitando de vez em quando com uma vareta de vidro. Adicionam-se 15 ml da solução de ácido clorídrico 6 M (n.º 3.2) e 120 ml de água. Agita-se com a vareta de vidro, que deve ser deixada no copo, tapa-se com um vidro de relógio. Ferve-se suavemente a solução até dissolução completa e deixa-se arrefecer.

Transfere-se sem perdas a solução para um balão graduado de 250 ml, lavando o copo com 5 ml de ácido clorídrico 6 M (n.º 3.2) e, seguidamente, duas vezes com 5 ml de água fervente. Perfaz-se o volume com ácido clorídrico 0,5 M (n.º 3.3) e homogeneiza-se cuidadosamente.

Filtra-se por papel de filtro sem cobre (\*), rejeitando os primeiros 50 ml do filtrado.

##### 5.2 — Solução em branco:

Prepara-se uma solução em branco do modo descrito no n.º 5.1, 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:

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

##### 5.3.2 — Preparação das soluções de calibração:

Diluindo a solução padrão (n.º 3.6.1) com a solução de ácido clorídrico de 0,5 M (n.º 3.3), preparam-se pelo menos cinco soluções padrão que correspondam à gama de medição óptima do espectrofotómetro (0 µg/ml a 5,0 µg/ml de Cu). Antes de perfazer o volume, adiciona-se a cada solução nitrato de amónio (n.º 3.4) até dar uma concentração final de 100 mg/ml.

##### 5.4 — Leitura:

Regula-se o espectrofotómetro (n.º 4) para um comprimento de onda de 324,8 nm utilizando uma chama ar-acetileno oxidante. Atomiza-se de seguida, por três vezes, as soluções padrão (n.º 5.3.2), a solução da amostra e a solução de ensaio em branco (n.º 5.3.1), tendo o cuidado de lavar bem o instrumento com água destilada entre cada atomização. Traça-se a curva de calibração utilizando as absorvências médias de cada padrão utilizado como ordenadas e as concentrações correspondentes de cobre, em µg/ml, como abcissas. Determina-se a concentração de cobre na solução da amostra final e na solução em branco utilizando a curva de calibração.

##### 6 — Expressão dos resultados:

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

(\*) Para a maior parte das substâncias orgânicas em presença de catalisador de nitrato de prata é suficiente um tempo de reacção de uma hora e trinta minutos.

(\*) Pode utilizar-se uma solução padrão de cobre disponível no comércio.

(\*) Whatman 541 ou equivalente.

## MINISTÉRIO DAS FINANÇAS

### Despacho Normativo n.º 144/94

Considerando que os licenciados Francisco Brito Onofre, Maria da Conceição de Jesus Fernandes Duarte Mano, Eduardo Dias Sequeira, Luísa Maria Leitão do Vale, Maria Isabel Teixeira Freire Alves, Maria Helena Duarte Tavares Lopes Pereira e Maria Lucília Mendes da Silva Simões, tendo requerido oportunamente a criação dos lugares de assessor principal, ao abrigo do n.º 7 do artigo 18.º do Decreto-Lei n.º 323/89, de 26 de Setembro, na redacção que lhe foi conferida pelo artigo 1.º do Decreto-Lei n.º 34/93, de 13 de Fevereiro, reúnem os requisitos necessários para acesso à respectiva categoria;

Considerando o disposto no artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 34/93, de 13 de Fevereiro, e nos n.ºs 6, 7 e 8 do artigo 18.º do Decreto-Lei n.º 323/89, de 26 de Setembro, na redacção que lhe foi dada pelo artigo 1.º do diploma inicialmente referido;

Determina-se o seguinte:

São criados no quadro de pessoal da Direcção-Geral da Contabilidade Pública, aprovado pela Portaria