

## II

(Actos cuja publicação não é uma condição da sua aplicabilidade)

## COMISSÃO

## DIRECTIVA DA COMISSÃO

de 8 de Dezembro de 1986

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

(87/94/CEE)

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia,

Tendo em conta 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 <sup>(1)</sup>, e, nomeadamente, o seu artigo 8º,

Tendo em conta a Directiva 76/116/CEE do Conselho, de 18 de Dezembro de 1975, relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos adubos <sup>(2)</sup>, e, nomeadamente, o n.º 2 do seu artigo 9º,

Considerando que a Directiva 80/876/CEE prevê características e limites, bem como um ensaio de explosividade, dos adubos objecto desta directiva; que o seu artigo 8º prevê que os métodos de controlo, análise e ensaio sejam estabelecidos de acordo com o processo previsto no artigo 11º da Directiva 76/116/CEE;

Considerando que a Directiva 76/116/CEE prevê controlos oficiais dos adubos CEE, a fim de verificar se são respeitadas as condições prescritas por força das disposições comunitárias respeitantes à qualidade e à composição dos adubos;

Considerando que se revelou necessário, devido à natureza especial dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto e às exigências que dela decorrem no que respeita à segurança pública, à saúde e à protecção dos trabalhadores, prever regras comunitárias complementares para esses adubos;

Considerando que, para os adubos elementares à base de nitrato de amónio, a colheita de amostras e as análises para os controlos oficiais de adubos CEE são efectuadas de acordo

com os métodos descritos na Directiva 77/535/CEE da Comissão <sup>(3)</sup> com a redacção que lhe foi dada pela Directiva 79/138/CEE <sup>(4)</sup>;

Considerando que é de acordo com o mesmo processo que é fixado o número de ciclos térmicos a que a amostra deve ser submetida antes da execução do ensaio de explosividade em conformidade com o Anexo II da Directiva 80/876/CEE, bem como o valor limite para os metais pesados em conformidade com o Anexo I da mesma directiva;

Considerando que o método dos ciclos térmicos fechados descrito simula suficientemente as condições a ter em consideração no âmbito de aplicação da Directiva 80/876/CEE do Conselho; que, contudo, este método não simula necessariamente todas as circunstâncias possíveis em caso de transporte a granel por via navegável;

Considerando que as medidas previstas na presente directiva estão em conformidade com o parecer do Comité para a Adaptação ao Progresso Técnico das Directivas que visam a eliminação dos entraves técnicos ao comércio no sector dos adubos,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA:

Artigo 1º

1. Os Estados-membros tomarão todas as medidas necessárias para assegurar que os métodos de controlo, análise e ensaio para os controlos oficiais dos adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto, previstos pela Directiva 80/876/CEE, sejam aplicados em conformidade com o disposto nos Anexos II e III da presente directiva.

<sup>(1)</sup> JO nº L 250 de 23. 9. 1980, p. 7.

<sup>(2)</sup> JO nº L 24 de 30. 1. 1976, p. 21.

<sup>(3)</sup> JO nº L 213 de 22. 8. 1977, p. 1.

<sup>(4)</sup> JO nº L 39 de 14. 2. 1979, p. 3.

2. O Anexo I fixa:

- o conteúdo admissível de metais pesados,
- o número requerido de ciclos térmicos aplicáveis à amostra submetida ao ensaio de explosividade.

*Artigo 2º*

1. Os Estados-membros tomarão as medidas necessárias para darem cumprimento à presente directiva o mais tardar em 31 de Dezembro de 1987, e desse facto informarão imediatamente a Comissão.

2. O Estados-membros comunicarão à Comissão o texto das disposições de direito nacional que adoptarem no domínio regulado pela presente directiva.

*Artigo 3º*

Os Estados-membros são destinatários da presente directiva.

Feito em Bruxelas, em 8 de Dezembro de 1986

*Pela Comissão*

COCKFIELD

*Vice-presidente*

---

*ANEXO I*

1. **Limites aplicáveis aos metais pesados de acordo com o ponto 6 do Anexo I da Directiva 80/876/CEE do Conselho**
    - 1.1. O teor de cobre não deve exceder 10 mg/kg.
    - 1.2. Não são especificados limites para outros metais pesados.
  
  2. **Número de ciclos térmicos de acordo com o Anexo II da Directiva 80/876/CEE do Conselho**

O número de ciclos térmicos aplicáveis é de cinco.
-

## ANEXO II

## MÉTODOS DE CONTROLO DOS VALORES-LIMITE FIXADOS PELOS ANEXOS I E II DA DIRECTIVA 80/876/CEE

## MÉTODO 1. MÉTODOS 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 e de explosividade para os adubos elementares à base de nitrato de amónio com elevado teor de azoto.

## 2. Ciclos térmicos referidos no Anexo I da Directiva 80/876/CEE

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. *Fundamento e definição*

A toma de ensaio é aquecida da temperatura ambiente até 50 °C e mantida a esta temperatura durante duas horas (fase a 50 °C).

Seguidamente, é arrefecida até à temperatura de 25 °C e mantida a esta temperatura durante duas horas (fase a 25 °C).

As duas fases sucessivas a 50 °C e a 25 °C, em conjunto, constituem um ciclo térmico.

Depois de ter sido sujeita a dois ciclos térmicos, a toma de ensaio é mantida à temperatura de 20 (± 3) °C para determinação 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,
- balões de Erlenmeyer com uma capacidade de 150 ml cada um.

2.4. *Técnica*

Cada toma de ensaio de 70 (± 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.

## 3. Ciclos térmicos a utilizar para o Anexo II da Directiva 80/876/CEE

3.1. *Campo de aplicação*

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

3.2. *Fundamento e definição*

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, a amostra é mantida à temperatura de 20 (± 3) °C durante a realização do ensaio de explosividade.

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).

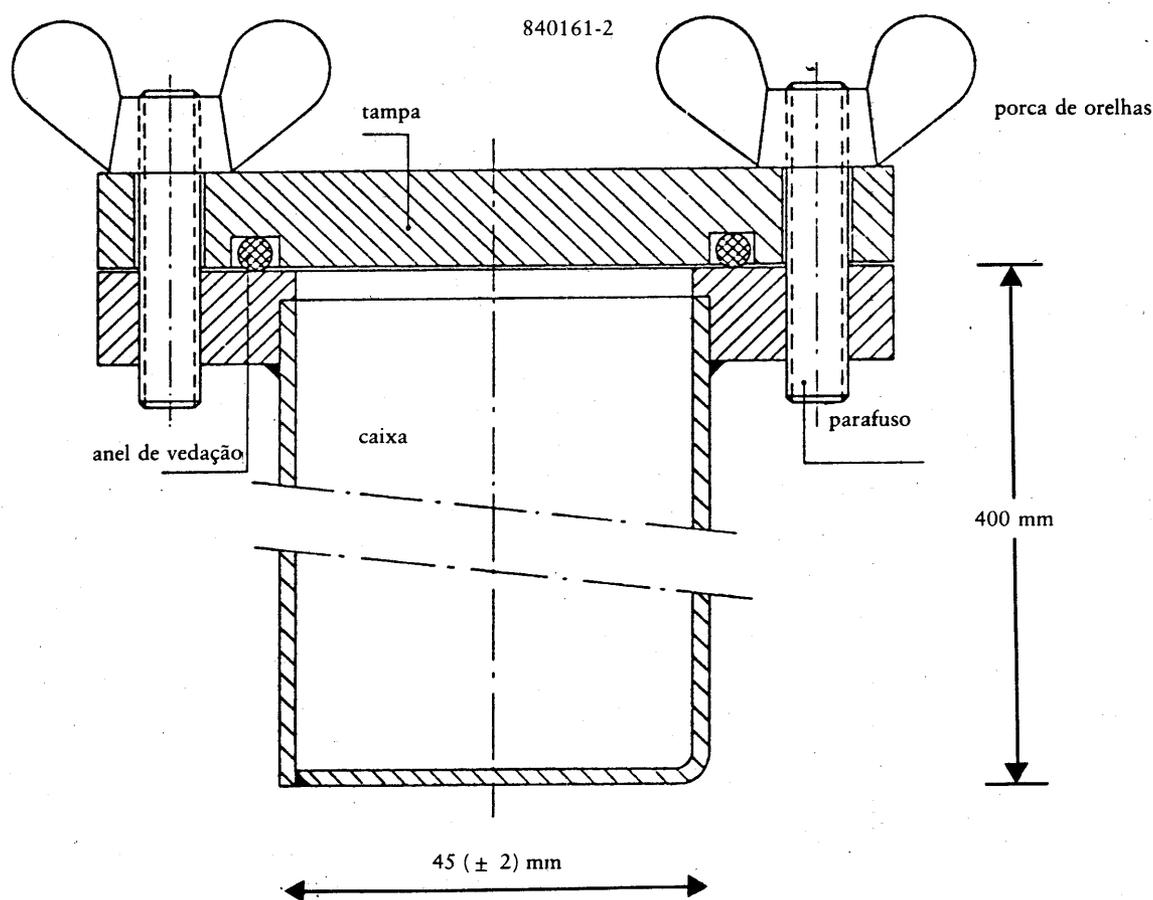
A altura e o comprimento da caixa podem ser escolhidos em função das dimensões do banho de água, p. ex., 600 mm de comprimento e 400 mm de altura.

#### 3.4. Técnica

Introduz-se na caixa, que é seguidamente fechada com a tampa, uma quantidade de adubo suficiente para uma única explosão. Coloca-se a caixa no banho de água, aquece-se a água até 51 °C e mede-se 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, liga-se, de novo, o aquecimento, para dar início ao segundo ciclo.

Figura 1



### 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. Fundamento

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 volúmica: 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. Copo, 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/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 (5.4). Para cada determinação, pesam-se 50 g da amostra no copo (5.2) com uma aproximação de 0,01 g.

Adiciona-se gasóleo (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 (± 2) °C, depois de o ter tapado com um vidro de relógio.

6.2. Filtra-se o conteúdo do copo através do funil (5.3) equipado com o peneiro (5.4). Deixa-se ficar durante uma hora a parte retida no filtro, 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 (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, colocam-se duas camadas de papel absorvente (5.6); deita-se o conteúdo do peneiro (5.4) sobre o papel absorvente e espalha-se os grânulos regularmente com o auxílio de um pincel macio e achatado. Ao fim de dois minutos, levanta-se 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. 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 muito leve pressão, 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 (vinte e quatro movimentos circulares, dois 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 cristizador 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 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 6.3 (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 (R<sub>n</sub>), expressa em percentagem em massa da toma de ensaio peneirada, é dada pela fórmula:

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

em que

m<sub>1</sub> é a massa, em gramas, da toma de ensaio peneirada (6.1);

m<sub>2</sub> é a massa, em gramas, da toma de ensaio, de acordo com 6.3 ou 6.4, respectivamente, sendo o resultado da última pesagem.

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

**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. Fundamento**

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. Trióxido de crómio (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para análise;

3.2. Ácido Sulfúrico (P<sub>20</sub> = 1,83 g/ml) a 60%, em volume:

medem-se 360 ml de água para um copo de um litro e adicionam-se com precaução 640 ml de ácido sulfúrico;

3.3. Nitrato de prata: solução 0,1 M;

3.4. Solução de hidróxido de bário:

pesam-se 15 g de hidróxido de bário (Ba(OH)<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O), e dissolvem-se em água quente. Transferem-se para um balão de um litro.

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. Fenolftaleína: solução a 2 g/l em álcool etílico a 60%, em volume;

3.9. Cal de soda: 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 utensílos**
- 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 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 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 de soda (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<sub>1</sub> e F<sub>2</sub>) com 32 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 (3.2). Os grânulos dissolvem-se em cerca de 10 minutos à temperatura ambiente.

Monta-se o aparelho em conformidade com a figura 2: liga-se o tubo de absorção (A) de um lado, à fonte de azoto (4.2), por intermédio de uma protecção hidráulica de 5 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 de 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 2 minutos. Passado este tempo, já não deve haver efervescência. Se ainda houver bolhas, continua-se a aquecer durante 30 minutos. Deixa-se arrefecer durante 20 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 (3.4) em cada um dos frascos de absorção.

Faz-se borbulhar uma corrente de azoto durante cerca de 10 minutos. A solução deve permanecer límpida nos frascos de absorção. Se tal não acontecer, regula-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 (3.1) e 6 ml de solução de nitrato de prata (3.3). Liga-se o aparelho à bomba aspiradora e regula-se a corrente de azoto de modo a 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 1 h 30 m <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 fritado. 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. 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 5 minutos. Reúnem-se as águas à do copo. Repete-se a operação para assegurar que os distribuidores fiquem completamente lavados.

#### 5.4. *Determinação dos carbonatos provenientes de matérias orgânicas*

Adicionam-se ao conteúdo do copo 5 gotas de fenolftaleína (3.8). A solução torna-se vermelha. Titula-se com ácido clorídrico (3.5) 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. Volta-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 coma solução de hidróxido de sódio (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,

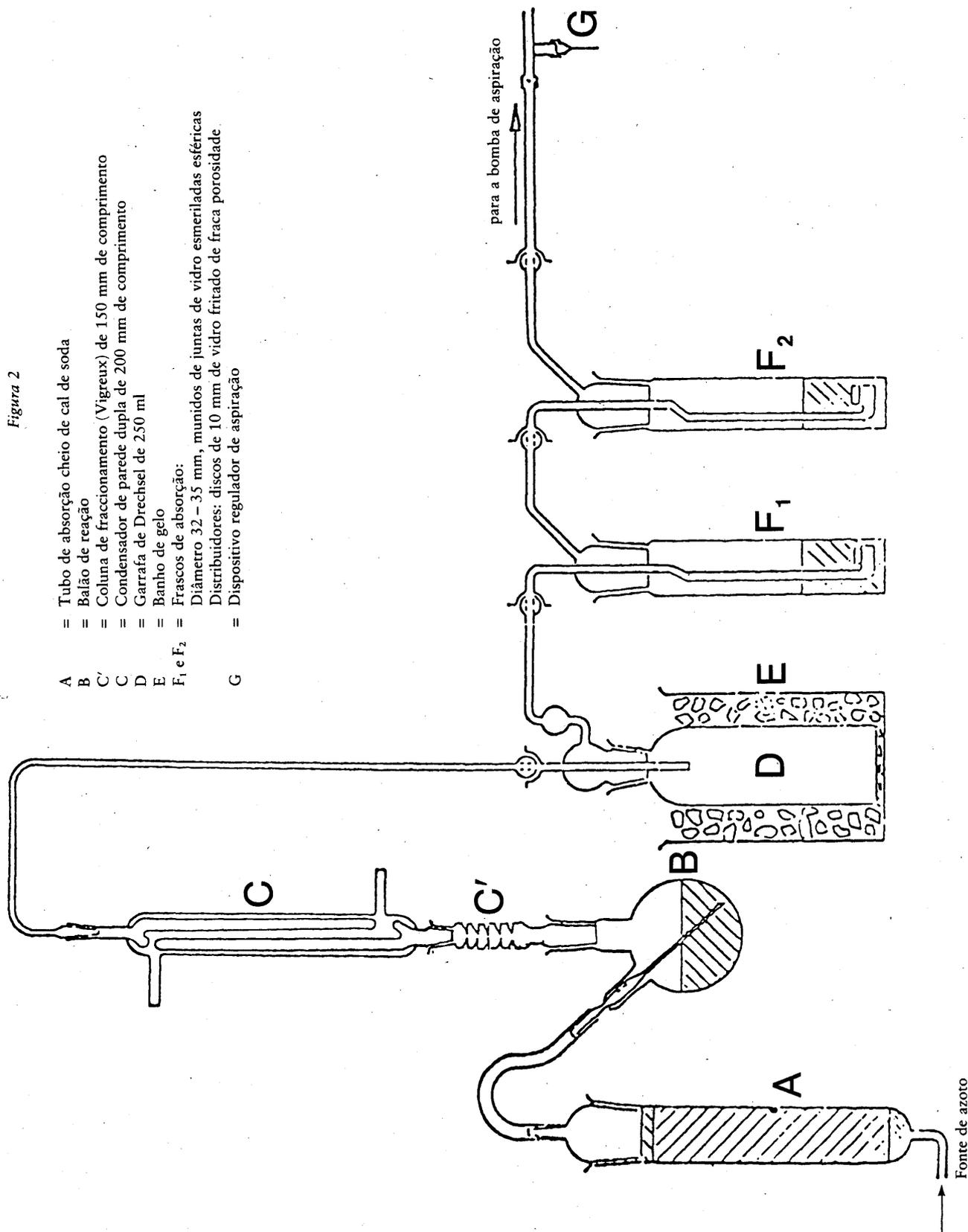
E = a massa, em gramas, da toma para análise;

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.

<sup>(1)</sup> Para a maior parte das substâncias orgânicas em presença de catalisador de nitrato de prata é suficiente um tempo de reacção de 1 h 30 m.

Figura 2



- A = Tubo de absorção cheio de cal de soda
- B = Balão de reação
- C' = Coluna de fracionamento (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 - 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 VALOR 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. Fundamento**

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 ( $\pm 0,01$ ) g de dihidrogenoortofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em cerca de 400 ml de água. Por outro lado, dissolvem-se 3,55 ( $\pm 0,01$ ) g de hidrogenoortofosfato de dissódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) em cerca de 400 ml de água. Transferem-se as duas soluções sem perdas para um balão normalizado de 1 000 ml, perfaz-se o volume e mistura-se.

Conserva-se esta solução num recipiente hermético.

**3.2. Solução tampão, pH 4,00 a 200°C**

Dissolvem-se 10,21 ( $\pm 0,01$ ) g de hidrogenofteralato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$ ) em água; transfere-se sem perdas para um balão normalizado de 1 000 ml, perfaz-se o volume e mistura-se.

Conserva-se esta solução num recipiente hermético.

**3.3. Podem-se utilizar soluções de pH normalizado 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. Calibragem do aparelho medidor de pH**

Calibra-se o medidor de pH (4) à temperatura de 20 ( $\pm 1$ ) °C, utilizando as soluções tampão (3.1), (3.2) ou (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 ( $\pm 0,01$ ) g da amostra, num copo de 250 ml. Eliminam-se as fracções insolúveis por filtragem, decantação ou centrifugação do líquido. Mede-se o valor do pH da solução límpida à temperatura de 20 ( $\pm 1$ ) °C, em condições idênticas às seguidas durante a calibragem.

**6. Expressão dos resultados**

Exprimem-se os resultados em unidades de pH, com uma aproximação de 0,1 unidades, e indica-se a temperatura utilizada.

**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. Fundamento**

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 peneiros as 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 (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 10 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 para A não devem variar mais de 1,0 %, nem os obtidos para B mais de 1,5 %. 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 DE CLORO)****1. Objectivo e campo de aplicação**

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

**2. Fundamento**

Os iões de 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 insenta de iões de cloro.

## 3.1. Acetona.

## 3.2. Ácido nítrico concentrado (densidade de 20 °C = 1,40 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. Pesa-se, com uma aproximação de 0,1 mg, 3,7276 g de cloreto de potássio, previamente seco durante uma hora na estufa a 130 °C e arrefecido num exsiccador até à temperatura ambiente. Dissolve-se num pouco de água e transfere-se sem perdas para um balão normalizado de 500 ml. Perfaz-se o volume e mistura-se.

## 3.6. Solução-padrão de referência 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 a + 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.

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. *Padronização da solução de nitrato de prata*

Medem-se 5,00 ml e 10,00 ml da solução-padrão de cloreto de potássio (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 (3.2), 120 ml de acetona (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 (4.3) e liga-se este último.

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

- b. é o último valor positivo de  $\Delta_2E$ ;  
 B é a soma dos valores absolutos do último valor positivo de  $\Delta_2E$  e do primeiro valor negativo de  $\Delta_2E$  (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 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 a 20 g. Transfere-se quantitativamente para um copo de 250 ml. Juntam-se 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.

Introduz-se no copo a haste do agitador magnético (4.3) e liga-se este último. Mergulha-se o eléctrodo de prata (4.1) e a extremidade livre da ponte (4.2) na solução, ligam-se os eléctrodos ao potenciómetro (4.1) e, depois de se 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 (4.4), fracções de 0,1 ml. Depois de cada adição, aguarda-se a estabilização do potencial.

Continua-se a titulação tal como indicado em 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:

$$\text{Cl \%} = \frac{0,03545 \times T \times (V_5 - V_4) \times 100}{m}$$

em que:

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

$V_4$  = é o resultado, em mililitros, de ensaio em branco (5.2);

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

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

## Quadro 1

## EXEMPLO

Volume da solução de nitrato de prata V	Potencial E	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
ml	mV		
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 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. Fundamento

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 <sup>(1)</sup> (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 (3.2), adicionam-se 5 ml de peróxido de hidrogénio (3.5) e dilui-se com água até 1 l.

1 ml desta solução contém 1 000 mcg de cobre (Cu).

3.6.1. Solução de cobre a 10 mcg/ml: diluem-se 10 ml da solução mãe (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).

<sup>(1)</sup> Pode utilizar-se uma solução-padrão de cobre disponível no comércio.

## 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 (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 (3.2) e 120 ml de água. Agita-se com a vareta de vidro, que deve ser deixada no copo, e tapa-se com um vidro de relógio. Leva-se, lentamente, a solução à ebulição 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 (3.2) e, seguidamente, duas vezes com 5 ml de água fervente. Perfaz-se o volume com ácido clorídrico 0,5 M (3.3) e mistura-se cuidadosamente.

Filtra-se por papel de filtro sem cobre <sup>(1)</sup>, rejeitando os primeiros 50 ml do filtrado.

### 5.2. Solução em branco

Prepara-se uma solução em branco do modo descrito em 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 (5.1) e a solução de ensaio em branco (5.2) com a solução de ácido clorídrico 0,5 M (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 da solução de calibragem

Diluindo a solução-padrão (3.6.1) com a solução de ácido clorídrico de 0,5 M (3.3), preparam-se pelo menos cinco soluções-padrão que correspondam à gama de medição óptima do espectrofotómetro (0 a 5,0 µg/l de Cu). Antes de perfazer o volume, adiciona-se a cada solução nitrato de amónio (3.4) até 10 %, em massa.

### 5.4. Leitura

Regula-se o espectrofotómetro (4) para um comprimento de onda de 324,8 nm utilizando uma chama ar-acetileno oxidante. Atomiza-se 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. Traça-se a curva de calibragem utilizando as absorvências médias de cada padrão utilizado como ordenadas e as concentrações correspondentes de cobre, em mcg/ml, como abcissas.

Determina-se a concentração de cobre na solução da amostra final e na solução em branco utilizando a curva de calibragem.

## 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.

(1) Whatman 541 ou equivalente.

## ANEXO III

## DETERMINAÇÃO DA EXPLOSIVIDADE

## 1. Objectivo e campo de aplicação

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

## 2. Fundamento

A amostra de 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 compressão de cilindros de chumbo sobre os quais repousa horizontalmente o tubo durante o ensaio.

## 3. Materiais

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

Massa volúmica: 1 500 a 1 600 kg/m<sup>3</sup>

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

Massa: 500 (± 1) g.

## 3.2. Fio detonador flexível com revestimento não metálico

Carga nominal: 11 a 13 g/m

7 comprimentos de fio de 400 (± 2) mm cada um.

## 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

Massa volúmica: 1 500 a 1 600 kg/m<sup>3</sup>

Diâmetro: 19 a 21 mm

Altura: 19 a 23 mm

Cavidade central para detonador: diâmetro 7,0 a 7,3 mm, profundidade 12 mm.

## 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 mm a 115,0 mm

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

Comprimento do tubo: 1 005 (± 2) mm.

## 3.5. Placa de fundo

Material: aço facilmente soldável

Dimensões: 160 mm × 160 mm

Espessura: 5 mm a 6 mm.

## 3.6. Cilindros de chumbo

Quantidade: 6

Diâmetro: 50 (± 1) mm

Altura: 100 mm a 101 mm

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

## 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.

## 3.8. Cilindro de plástico ou cartão para a carga detonadora

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

Diâmetro: 92 mm a 96 mm

Altura: 64 mm a 67 mm.

- 3.9. Detonador de ignição (eléctrico ou outro) de força 8 a 10.
- 3.10. Disco de madeira  
Diâmetro: 92 a 96 mm. Diâmetro a adaptar ao diâmetro interno do tubo de aço (3.4)  
Espessura: 20 mm.
- 3.11. Haste de madeira, com as mesmas dimensões que o detonador (3.9).
- 3.12. Pequenos alfinetes de costureira (no máximo com 20 mm de comprimento) e pistola de agramar.
4. Técnica
- 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.
- 4.1.1. Iniciação simultânea em sete pontos  
(A carga detonadora pronta para utilização está representada na figura 1.)
- 4.1.1.1. Perfura-se o disco de madeira (3.10), paralelamente ao seu eixo, no centro e em seis pontos repartidos simetricamente sobre uma circunferência concêntrica de diâmetro 55 mm. O diâmetro dos furos deve ser de 6 a 7 mm (veja-se corte A-B na figura 1), dependendo do diâmetro do fio detonador utilizado (3.2).
- 4.1.1.2. Cortam-se sete pedaços de fio detonador flexível (3.2) com 400 mm de comprimento, evitando qualquer perda de explosivo nas extremidades por meio de corte rápido e vedação imediata com cola. Enfiam-se os sete pedaços de fio nos sete furos do disco de madeira (3.10) até que as suas extremidades ultrapassem em alguns centímetros o outro lado do disco. De seguida, insere-se 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 (3.12), e aplica-se cola em torno do exterior dos fios numa extensão de 2 cm adjacente a cada alfinete. Finalmente, puxa-se a extremidade longa de cada pedaço de fio para levar o alfinete ao contacto com o disco de madeira.
- 4.1.1.3. Dá-se ao explosivo plástico (3.1) a forma de um cilindro de 92 a 96 mm de diâmetro, dependendo do diâmetro do cilindro (3.8). Coloca-se este cilindro na vertical, sobre uma superfície plana, e insere-se o cilindro de explosivo. O disco de madeira <sup>(1)</sup>, 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, fixa-se o cilindro, ao longo de todo o seu contorno e por meio de agramos ao disco de madeira.
- 4.1.1.4. Agrupam-se as extremidades livres dos sete pedaços de fio detonador sobre o contorno da haste de madeira (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 <sup>(2)</sup>.
- 4.1.2. Iniciação central por comprimido explosivo  
(A carga detonadora, pronta para utilização, está representada na figura 2.)
- 4.1.2.1. *Preparação do comprimido*
- Tomando as devidas precauções deitam-se 10 g de um explosivo secundário (3.3) num molde com um diâmetro interno de 19 a 21 mm e compactam-se até se obter uma forma e massa volúmica 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.
- 4.1.2.2. *Preparação da carga detonadora*
- Introduz-se o explosivo plástico no cilindro (3.8) colocado na posição vertical sobre uma superfície plana, após o que é empurrado para baixo utilizando um cunho de madeira que permita dar ao explosivo uma forma cilíndrica com uma cavidade central. Introduce-se o comprimido nesta cavidade. Cobre-se o explosivo moldado em cilindro e contendo o comprimido com um disco de madeira que tenha um furo central de 7,0 a 7,3 mm de diâmetro com vista à colocação de um detonador. Fixa-se o disco de madeira e o cilindro em conjunto com fita adesiva colocada em cruz. Assegura-se que o furo feito no disco e a cavidade no comprimido são coaxiais pela introdução da haste de madeira.

<sup>(1)</sup> O diâmetro do disco deve em todos os casos corresponder ao diâmetro interno do cilindro.

<sup>(2)</sup> Quando os seis fios periféricos ficarem esticados depois da montagem, o fio central deve ficar ligeiramente frouxo.

#### 4.2. *Preparação dos tubos de aço para os ensaios de detonação*

Numa extremidade do tubo (3.4), abrem-se dois furos diametralmente opostos, de 4 mm de diâmetro, radialmente através da parede, a uma distância de 4 mm do seu bordo.

Solda-se a placa de fundo ponta a ponta (3.5) e a 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.

#### 4.3. *Enchimento e carregamento do tubo de aço*

(Vejam-se as figuras 1, 2 e 3.)

4.3.1. A amostra, o tubo de aço e a carga detonadora devem ser condicionados à temperatura de  $20 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ . Para dois ensaios, utilizam-se 16 a 18 kg de amostra.

4.3.2. Coloca-se o tubo na posição vertical, com a sua placa de fundo em esquadria assente sobre uma superfície plana e firme, de preferência de betão. Enche-se o tubo com a amostra a ensaiar até cerca de  $\frac{1}{3}$  da sua altura e deixa-se 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, faz-se 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).

Repete-se este método de carregamento com outra porção da amostra de ensaio. A última quantidade a acrescentar deve ser escolhida de 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 o seu orifício.

A altura de enchimento deve ser ajustada ao tubo de aço de modo a que a carga detonadora (4.1.1 ou 4.1.2) a colocar posteriormente fique, em toda a sua superfície, em contacto íntimo com a amostra.

4.3.3. Introduce-se 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. Assegura-se 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, introduzem-se pinos fendidos nos furos perto da extremidade aberta do tubo e as suas abas são abertas até ao contacto do tubo.

#### 4.4. *Posicionamento do tubo de aço e dos cilindros de chumbo*

4.4.1. Numeram-se as bases dos cilindros de chumbo (3.6) de 1 a 6. Sobre a linha mediana de um lingote de aço (3.7) deitado sobre uma base horizontal, fazem-se seis marcas distanciadas de 150 mm, situando-se a primeira a uma distância de pelo menos 75 mm do bordo do lingote. Coloca-se verticalmente sobre cada uma dessas marcas um cilindro de chumbo, com a base de cada cilindro centrada sobre a sua marca.

4.4.2. Coloca-se o tubo de aço preparado de acordo com 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 nº 6. Para evitar que o tubo role, intercalam-se pequenas cunhas de madeira entre os topos dos cilindros de chumbo e a parede do tubo (uma de cada lado) ou colocam-se 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 este em torno do seu eixo; se algum dos cilindros exceder em altura os restantes (100 mm), dão-se ligeiras pancadas de martelo sobre o cilindro em causa até este atingir a altura necessária.

#### 4.5. *Preparação do tiro*

4.5.1. Instala-se o sistema de ensaio descrito no ponto 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  $20 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ .

Nota: na falta de locais de tiro deste tipo, pode-se eventualmente adaptar 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 vias de comunicação.

4.5.2. Se se utilizar a carga detonadora (4.1.1), devem dispor-se o mais horizontalmente possível os fios detonadores tensos, como se indica na nota de pé-de-página do ponto 4.1.1.4.

4.5.3. Por último, remove-se 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.

4.5.4. Executar o tiro.

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. Mede-se 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, regista-se o valor mais elevado e o mais baixo a partir dos quais se calcula a média.

- 4.7. Se necessário, 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.
- 4.8. Executar dois tiros por amostra.

5. **Relatório de ensaio**

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

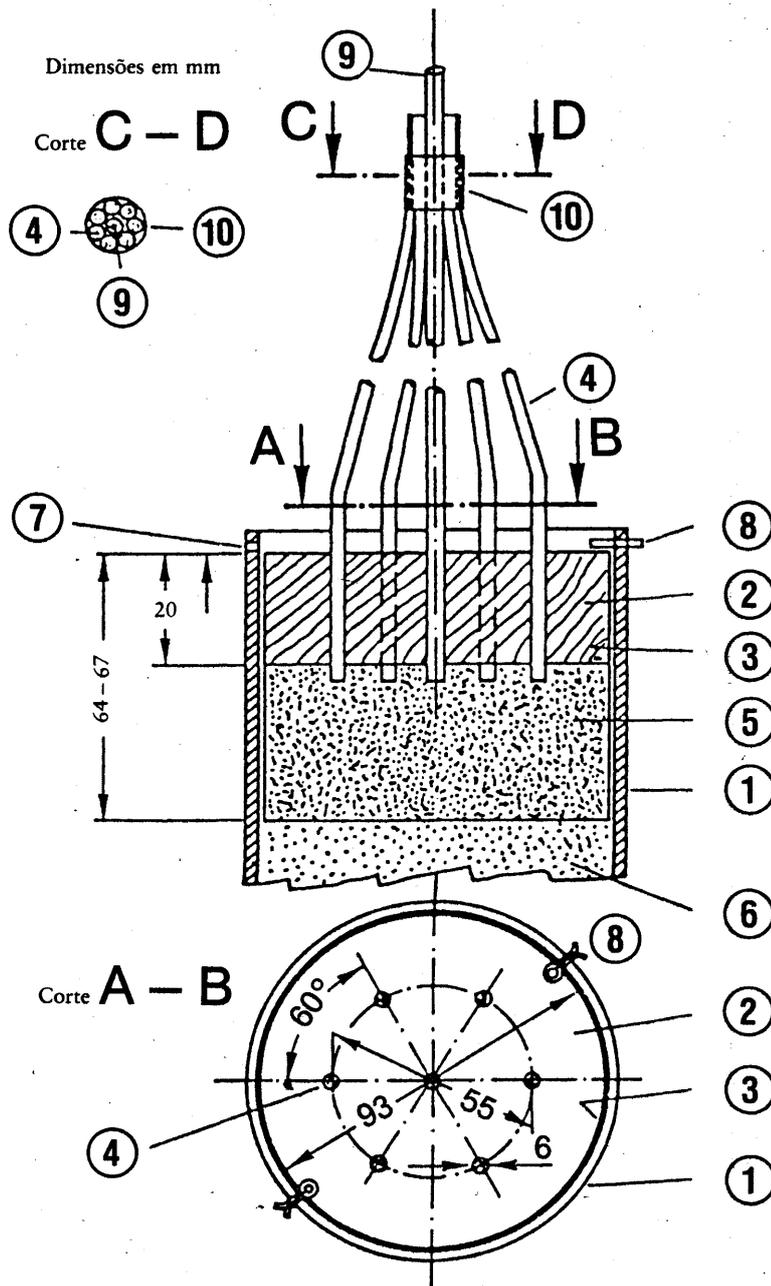
- valores realmente medidos do diâmetro externo do tubo de aço e da espessura da sua parede,
- dureza Brinell do tubo de aço,
- temperatura do tubo e da amostra no momento do tiro,
- massa volúmica (em kg/cm<sup>3</sup>) da amostra carregada no tubo de aço,
- altura de cada um dos cilindros de chumbo depois do tiro, especificando o número do cilindro a que corresponde,
- método de iniciação utilizado para a carga detonadora.

5.1. *Avaliação dos resultados do ensaio*

O ensaio é considerado concludente e, conseqüentemente, a amostra é considerada conforme às exigências do Anexo II da Directiva 80/876/CEE, se, para cada um dos dois tiros, o esmagamento de pelo menos um cilindro de chumbo for inferior a 5%.

Figura 1

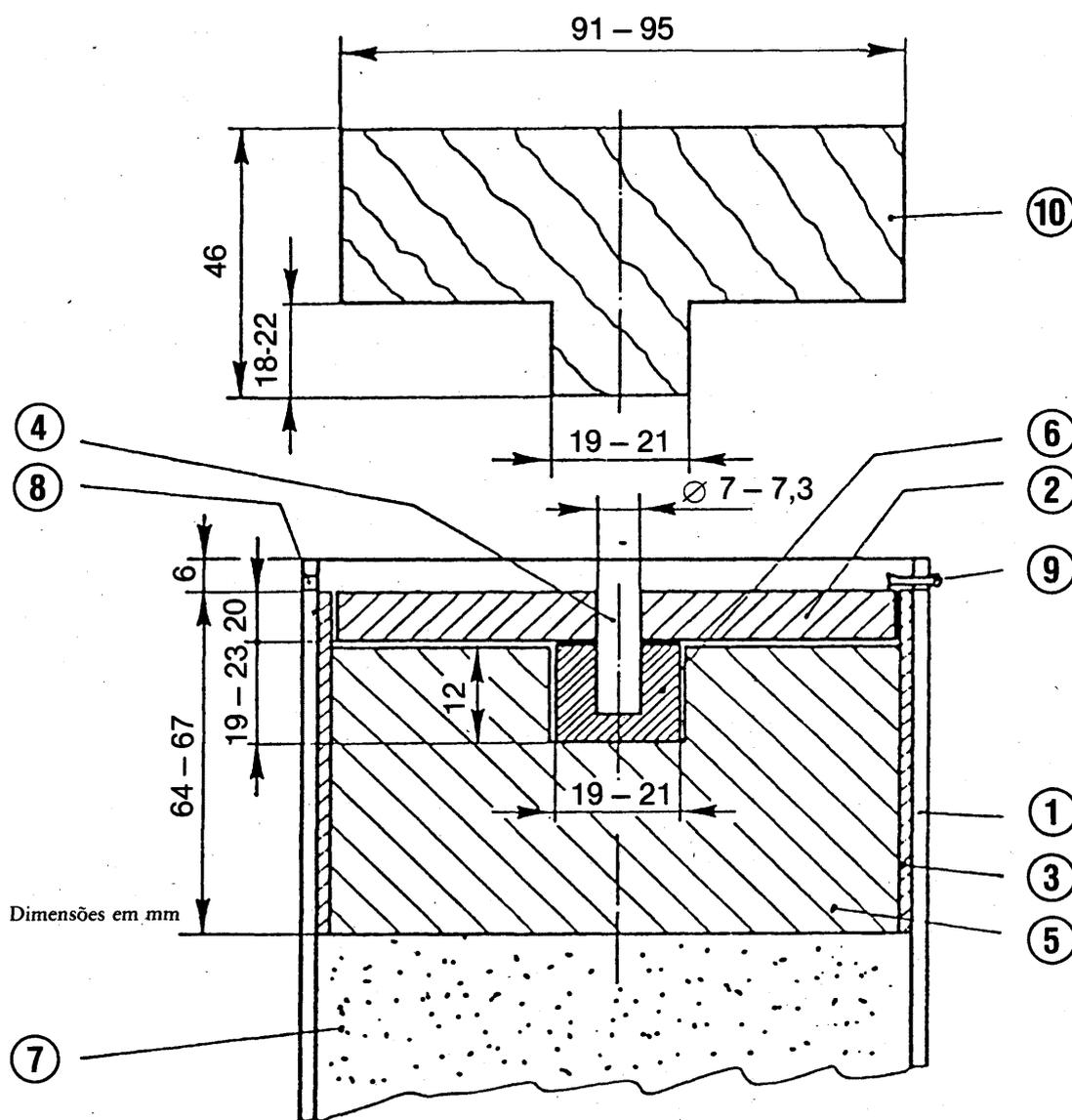
## Carga detonadora de indicação simultânea em 7 pontos



- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| ① Tubo de aço                     | ⑥ Amostra de ensaio                                      |
| ② Disco de madeira com sete furos | ⑦ Furo de 4 mm de diâmetro para receber o pino fendido ⑧ |
| ③ Cilindro de plástico ou cartão  | ⑧ Pino fendido   |
| ④ Fios detonadores                | ⑨ Haste de madeira rodeada de ④                          |
| ⑤ Explosivo plástico              | ⑩ Fita adesiva para a fixação de ④ em torno de ⑨         |

Figura 2

Carga detonadora de iniciação central



- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| ① Tubo de aço                    | ⑥ Comprimido explosivo                                |
| ② Disco de madeira               | ⑦ Amostra de ensaio                                   |
| ③ Cilindro de plástico ou cartão | ⑧ Furo de 4 mm diâmetro para receber o pino fendido ⑨ |
| ④ Haste de madeira               | ⑨ Pino fendido  |
| ⑤ Explosivo plástico             | ⑩ Cunho de madeira para ⑤                             |

Figura 3

Posicionamento do tubo de aço no local de tiro

