

377L0535

22. 8. 77

Jornal Oficial das Comunidades Europeias

Nº L 213/1

DIRECTIVA DA COMISSÃO

de 22 de Junho de 1977

relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos métodos de amostragem e análise dos adubos

(77/535/CEE)

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

conformidade com as disposições do Anexo da presente directiva.

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

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 ⁽¹⁾ e, nomeadamente, o nº 2 do seu artigo 9º,

Considerando que a directiva acima referida prevê controlos oficiais dos adubos com o objectivo de verificar se são respeitadas as condições prescritas por força das disposições comunitárias no que respeita à qualidade e composição dos adubos;

Considerando que as medidas previstas na presente directiva são conformes ao parecer do Comité para adaptação ao progresso técnico das directivas que visam eliminar os entraves técnicos ao comércio no sector dos adubos,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA:

Artigo 1º

Os Estados-membros tomarão todas as medidas necessárias para que, aquando dos controlos oficiais dos adubos CEE previstos nos nº 1 e 2 do artigo 8º da Directiva 76/116/CEE do Conselho de 18 de Dezembro de 1975, as amostras sejam colhidas e os métodos de análise aplicados em

Artigo 2º

1. Os Estados-membros porão em vigor, o mais tardar até 19 de Dezembro de 1977, as disposições legislativas, regulamentares ou administrativas necessárias para darem cumprimento às disposições da presente directiva. Desse facto informarão imediatamente a Comissão.

2. Os Estados-membros devem assegurar que seja comunicado 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 22 de Junho de 1977.

Pela Comissão

Etienne DAVIGNON

Membro da Comissão

(1) JO nº L 24 de 30. 1. 1976, p. 21.

ANEXO I

MÉTODO DE AMOSTRAGEM PARA O CONTROLO DOS ADUBOS

INTRODUÇÃO

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

O modo de colheita de amostras que a seguir se descreve obriga à sua aplicação estritamente por especialistas com experiência da amostragem tradicional.

1. OBJECTIVO E ÂMBITO DE APLICAÇÃO

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

2. AGENTES COMPETENTES PARA A AMOSTRAGEM

As colheitas são feitas por agentes habilitados para o efeito pelos Estados-membros.

3. DEFINIÇÕES

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

Colheita elementar : quantidade colhida num ponto do lote.

Amostra global : conjunto de colheitas pontuais efectuadas no mesmo lote.

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

Amostra final : parte representativa da amostra reduzida.

4. APARELHOS

4.1. Os aparelhos destinados às colheitas devem ser construídos com materiais que não contaminem os produtos a colher. Estes aparelhos podem ser aprovados oficialmente pelos Estados-membros.

4.2. Aparelhos recomendados para a amostragem de adubos sólidos

4.2.1. *Amostragem manual*

4.2.1.1. Pá de fundo plano e bordos verticais.

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

4.2.2. *Amostragem mecânica*

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

4.2.3. *Divisor*

Podem ser utilizados aparelhos destinados a dividir a amostra em partes aproximadamente iguais para as colheitas elementares bem como para a preparação das amostras reduzidas e das amostras finais.

5. REQUISITOS QUANTITATIVOS

5.1. *Lote*

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

5.2. *Colheitas elementares*5.2.1. *Aubos a granel*

Número mínimo de colheitas elementares

5.2.1.1. Lote não excedendo 2,5 t:

sete.

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

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

5.2.1.3. Lote de mais de 80 t:

quarenta.

5.2.2. *Aubos embalados*

Número mínimo de embalagens a amostrar ⁽²⁾.

5.2.2.1. Embalagens de conteúdo superior a 1 kg:

5.2.2.1.1. Lote composto por menos de 5 embalagens:

todas as embalagens.

5.2.2.1.2. Lote composto por 5 a 16 embalagens:

quatro.

5.2.2.1.3. Lote composto por 17 a 400 embalagens:

$\sqrt{\text{número de embalagens que compõem o lote}^{(1)}}$.

5.2.2.1.4. Lote composto por mais de 400 embalagens:

vinte.

5.2.2.2. Embalagens de conteúdo inferior a 1 kg:

quatro.

5.3. *Amostra global*

É necessária uma só amostra global por lote. O peso total das colheitas elementares destinadas a constituir a amostra global não pode ser inferior às quantidades seguintes:

5.3.1. *Aubos a granel:*

4 kg.

5.3.2. *Aubos embalados*

5.3.2.1. Embalagens de conteúdo superior a 1 kg:

4 kg.

5.3.2.2. Embalagens de conteúdo inferior a 1 kg:

peso do conteúdo de quatro embalagens de origem.

5.4. *Amostras finais*

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

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

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

6. INSTRUÇÕES RELATIVAS À COLHEITA, PREPARAÇÃO E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS
 - 6.1. **Generalidades**

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

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

 - 6.2.1. *Adubos a granel*

Dividir simbolicamente o lote em partes aproximadamente iguais. Escolher ao acaso um número de partes que corresponda ao número de colheitas elementares previsto no ponto 5.2 e colher pelo menos uma amostra em cada uma destas partes. Na impossibilidade de obedecer às condições do ponto 5.1 no caso dos adubos a granel, a amostragem será feita aquando da movimentação do lote (carga ou descarga). Neste caso, as amostras serão colhidas nas partes simbolicamente delimitadas, escolhidas ao acaso como indicado anteriormente, quando elas são movimentadas.
 - 6.2.2. *Adubos embalados*

Estando o número de embalagens a amostrar estabelecido como se indica no ponto 5.2, retirar uma parte do conteúdo de cada embalagem. Eventualmente, colher as amostras após ter esvaziado separadamente as embalagens.
 - 6.3. **Preparação da amostra global**

Reunir todas as colheitas elementares e misturá-las cuidadosamente ⁽¹⁾.
 - 6.4. *Preparação das amostras finais*

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

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

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

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

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

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

ANEXO II

MÉTODOS PARA A ANÁLISE DE ADUBOS

Índice

OBSERVAÇÕES GERAIS	14
1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A ANÁLISE	15
2. AZOTO.....	19
2.1. Determinação do azoto amoniacal	19
2.2. Determinação do azoto nítrico e amoniacal	37
2.2.1. Segundo Ulsch	37
2.2.2. Segundo Arnd.....	42
2.2.3. Segundo Devarda.....	48
2.3. Determinação do azoto total	58
2.3.1. Na cianamida cálcica sem nitrato	58
2.3.2. Na cianamida cálcica com nitrato	63
2.3.3. Na ureia.....	69
2.4. Determinação do azoto cianamídico	74
2.5. Determinação do biureto na ureia	81
2.6. Determinação dos teores das diferentes formas de azoto na presença umas das outras	88
2.6.1. Nos adubos que contenham azoto sob a forma nítrica, amoniacal, ureica e cianamídica	88
2.6.2. Nos adubos que contenham azoto apenas nas formas nítrica, amoniacal e ureica	120
3. FÓSFORO.....	138
3.1. Extracções	138
3.1.1. Nos ácidos minerais	138
3.1.2. No ácido fórmico a 2 %	141
3.1.3. No ácido cítrico a 2 %	143
3.1.4. No citrato de amónio neutro	146
3.1.5. Pelo citrato de amónio alcalino	151
3.1.5.1. Segundo Petermann a 65° C	151
3.1.5.2. Segundo Petermann à temperatura ambiente.....	156
3.1.5.3. Segundo Joulie.....	158
3.1.6. Na água	163
3.2. Dosagem do fósforo extraído.....	165
4. POTÁSSIO	173
4.1. Determinação do teor de potássio solúvel em água	173

5.	MAGNÉSIO.....	182
5.1.	Determinação do magnésio solúvel em água	182
6.	CLORO	192
6.1.	Determinação do cloro e dos cloretos na ausência de matérias orgânicas	192
7.	GRANULOMETRIA.....	197
7.1.	Determinação da granulometria a seco	197
7.2.	Determinação da granulometria dos fosfatos naturais macios.....	197

OBSERVAÇÕES GERAIS

Material de laboratório

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

Ensaio de controlo

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

MÉTODO 1

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A ANÁLISE

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo a preparação da amostra para análise a partir da amostra final.

2. FUNDAMENTO

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

- por um lado, a menor quantidade pesada prevista pelos métodos de análise seja representativa da amostra laboratorial;
- por outro, que a finura do adubo não possa ser alterada pelos métodos de preparação ao ponto de afectar sensivelmente as solubilidades nos vários reagentes de extracção.

3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Divisor de amostras (facultativo).

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

Frascos de 250 ml podendo fechar hermeticamente.

Almofariz com pilão de porcelana ou triturador.

4. ESCOLHA DO TRATAMENTO A EFECTUAR

Observação prévia

Se o produto o permitir, pode conservar-se apenas uma parte representativa da amostra final.

4.1. Amostras finais que não devem ser trituradas

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

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

Trata-se dos produtos em relação aos quais se efectuam certas determinações sem trituração prévia (granulometria, por exemplo) e outras determinações após trituração. Incluem todos os adubos compostos que contêm como componente fosfatada: escórias Thomas, fosfato aluminocálcico, fosfato calcinado, fosfato natural macio, fosfato natural parcialmente solubilizado.

Para este efeito separar, com o auxílio de um divisor ou pelo método dos quartos, duas fracções da amostra final tão idênticas quanto possível.

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

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

5. TÉCNICA

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

6. CASOS ESPECIAIS

a) Adubos contendo várias categorias de cristais

Neste caso ocorre frequentemente separação. Deve-se portanto, obrigatoriamente, triturar para fazer passar a amostra pelo peneiro de 0,2 mm de abertura da malha. Exemplo: mistura do fosfato de amónio com nitrato de potássio. Para estes produtos recomenda-se a trituração de toda a amostra final.

b) Resíduos dificilmente trituráveis e que não contêm elementos fertilizantes

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

c) Produtos que se podem decompor pelo calor

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

d) Produtos anormalmente húmidos ou tornados pastosos pela trituração

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

MÉTODO 2

AZOTO

MÉTODO 2.1

DETERMINAÇÃO DO AZOTO AMONIAL

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo fixar um método de determinação do azoto amoniacal.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

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

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

3. FUNDAMENTO

Libertação do amoníaco por meio de um excesso de hidróxido de sódio, destilação e fixação do amoníaco num volume conhecido do ácido sulfúrico titulado, e titulação do excesso de ácido por meio de uma solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio.

4. REAGENTES

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

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

4.2. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N

4.3. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,1N

} para a variante a).

4.4. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,2N

4.5. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,2N

} para a variante b)
(ver nota 2).

4.6. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,5N

4.7. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,5N

} para a variante c)
(ver nota 2).

4.8. Solução de hidróxido de sódio, isenta de amoníaco, contendo cerca de 30 % de NaOH ($d = 1,33$).

4.9. Soluções de indicadores.

4.9.1. Indicador misto.

Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml da solução de hidróxido de sódio 0,1N e perfazer 1l com água.

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

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

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

4.9.2. Solução de indicador de vermelho de metilo.

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

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

4.11. Sulfato de amónio pró-análise.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Aparelho de destilação constituído por um balão de capacidade adequada com fundo redondo, ligado a um refrigerante por meio de uma ampola para destilação com chicana, eficaz contra o arrastamento do líquido.

Nota 1

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

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

5.3. Balão graduado de 500 ml.

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

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Preparação da solução a analisar

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

a) *Produtos completamente solúveis em água*

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

b) *Produtos não completamente solúveis em água*

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

7.2. Análise da solução

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

Com o auxílio de uma pipeta de precisão, tomar, de acordo com as modalidades do quadro, uma alíquota da solução límpida ⁽¹⁾. Introduzi-la no balão de destilação do aparelho. Adicionar água suficiente para obter um volume total de cerca 350 ml e alguns grânulos de pedra-pomes (4.10) para regularizar a ebulição.

Montar o aparelho de destilação. Adicionar ao conteúdo do balão de destilação 10 ml da solução concentrada do hidróxido de sódio (4.8) ou 20 ml desta mesma solução no caso de se terem adicionado 200 ml de ácido clorídrico (4.1) para a dissolução da toma de ensaio, tomando precauções para impedir qualquer perda de amoníaco.

Aquecer progressivamente o balão evitando uma evacuação demasiado violenta. Logo que a ebulição comece, destilar à velocidade de cerca de 100 ml em 10 a 15 minutos, devendo o volume total do destilado ser de cerca de 250 ml ⁽²⁾. Quando já não for de recear nenhuma perda de amoníaco baixar o recipiente onde se recolhe o destilado de forma que a extremidade do refrigerante fique acima da superfície do líquido. Verificar, por meio de um reagente apropriado, se o destilado que passa já não contém amoníaco. Lavar a extremidade do condensador com um pouco de água e titular o excesso de ácido com a solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio indicada para a variante adoptada (ver nota 2).

Nota 2

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

7.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio de controlo

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

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

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

9. ANEXOS

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

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

⁽²⁾ O refrigerante deve ser regulado de maneira a que seja assegurado um caudal de água de condensação. A destilação deve realizar-se em trinta a quarenta minutos.

Quadro 1

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

Quadro de pesagem, da diluição e do cálculo a efectuar para cada uma das variantes a), b) e c) dos métodos

Variante a)

Quantidade máxima de azoto amoniacal a destilar: 50 mg.

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

Titulação de retorno com NaOH ou KOH 0,1 N.

Teor declarado do adubo N%	Pesagem g	Diluição ml	Toma para a destilação ml	Expressão do resultado ⁽¹⁾ $N\% = (50-A) \times F$
0 - 5	10	500	50	$(50-A) \times 0,14$
5 - 10	10	500	25	$(50-A) \times 0,28$
10 - 15	7	500	25	$(50-A) \times 0,40$
15 - 20	5	500	25	$(50-A) \times 0,56$
20 - 40	7	500	10	$(50-A) \times 1,00$

Variante b)

Quantidade máxima de azoto amoniacal a destilar: 100 mg.

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

Titulação de retorno com NaOH ou KOH 0,2 N.

Teor declarado do adubo N%	Pesagem g	Diluição ml	Toma para a destilação ml	Expressão do resultado ⁽¹⁾ $N\% = (50-A) \times F$
0 - 5	10	500	100	$(50-A) \times 0,14$
5 - 10	10	500	50	$(50-A) \times 0,28$
10 - 15	7	500	50	$(50-A) \times 0,40$
15 - 20	5	500	50	$(50-A) \times 0,56$
20 - 40	7	500	20	$(50-A) \times 1,00$

Variante c)

Quantidade máxima de azoto amoniacal a destilar: 200 mg.

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

Titulação de retorno com NaOH ou KOH 0,5 N.

Teor declarado do adubo N%	Pesagem g	Diluição ml	Toma para a destilação ml	Expressão do resultado ⁽¹⁾ $N\% = (35-A) \times F$
0 - 5	10	500	200	$(35-A) \times 0,175$
5 - 10	10	500	100	$(35-A) \times 0,350$
10 - 15	7	500	100	$(35-A) \times 0,500$
15 - 20	5	500	100	$(35-A) \times 0,700$
20 - 40	5	500	50	$(35-A) \times 1,400$

⁽¹⁾ Para a fórmula de expressão do resultado:

50 ou 35 = ml de solução titulada de ácido sulfúrico a colocar no recipiente de recolha do destilado;

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

F = factor que engloba a pesagem, a diluição, a alíquota tomada e o equivalente volumétrico.

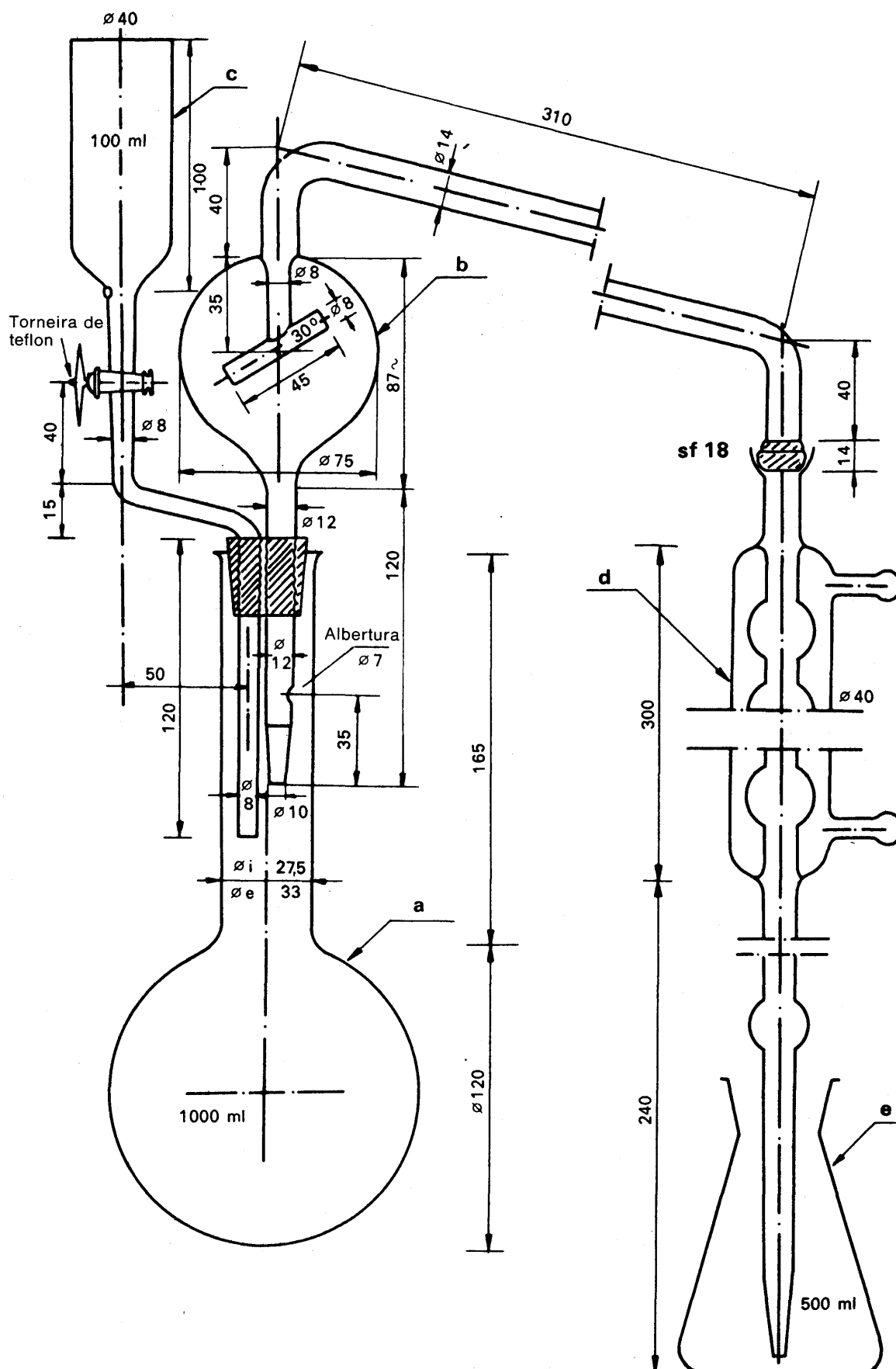


Figura 1

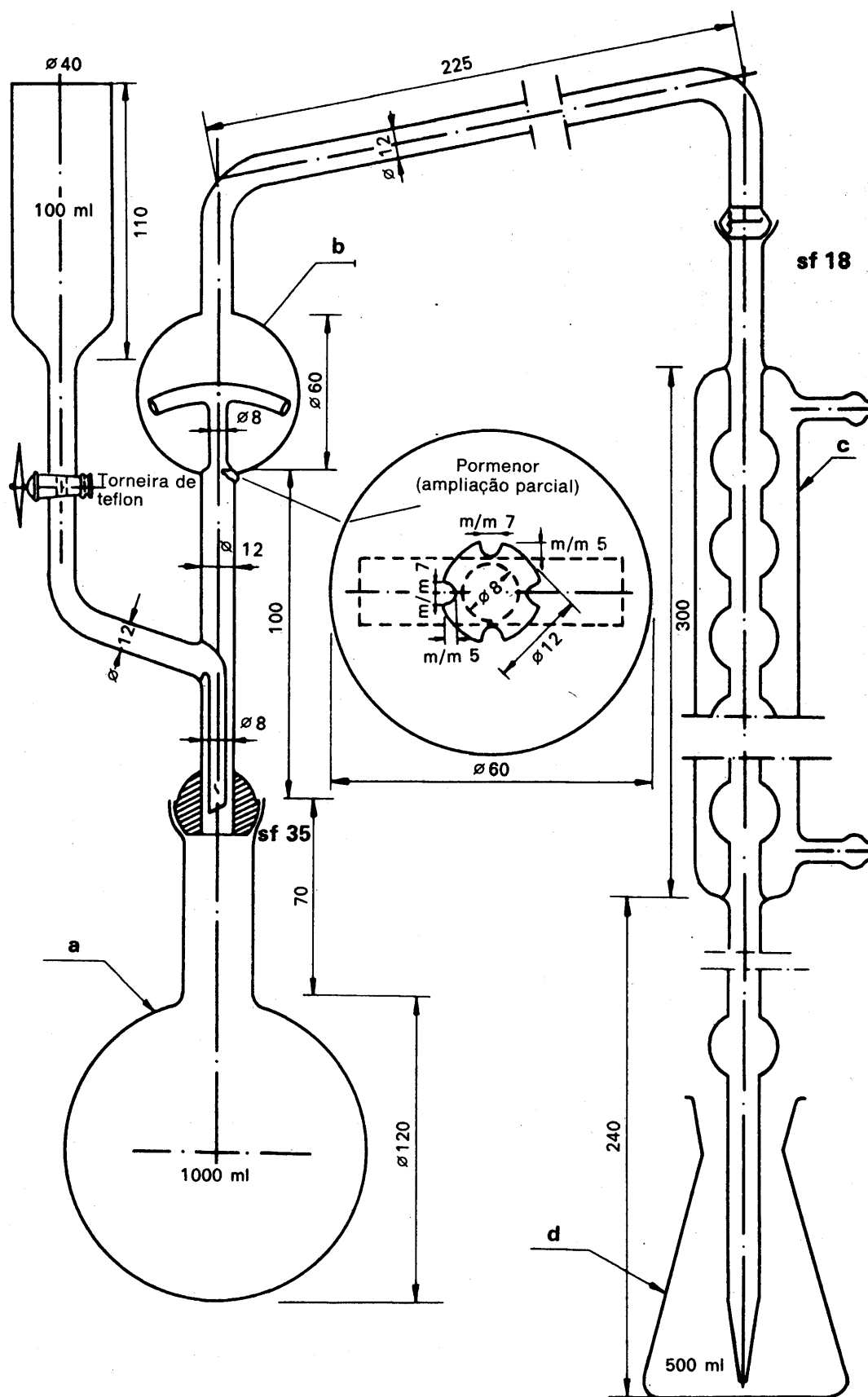


Figura 2

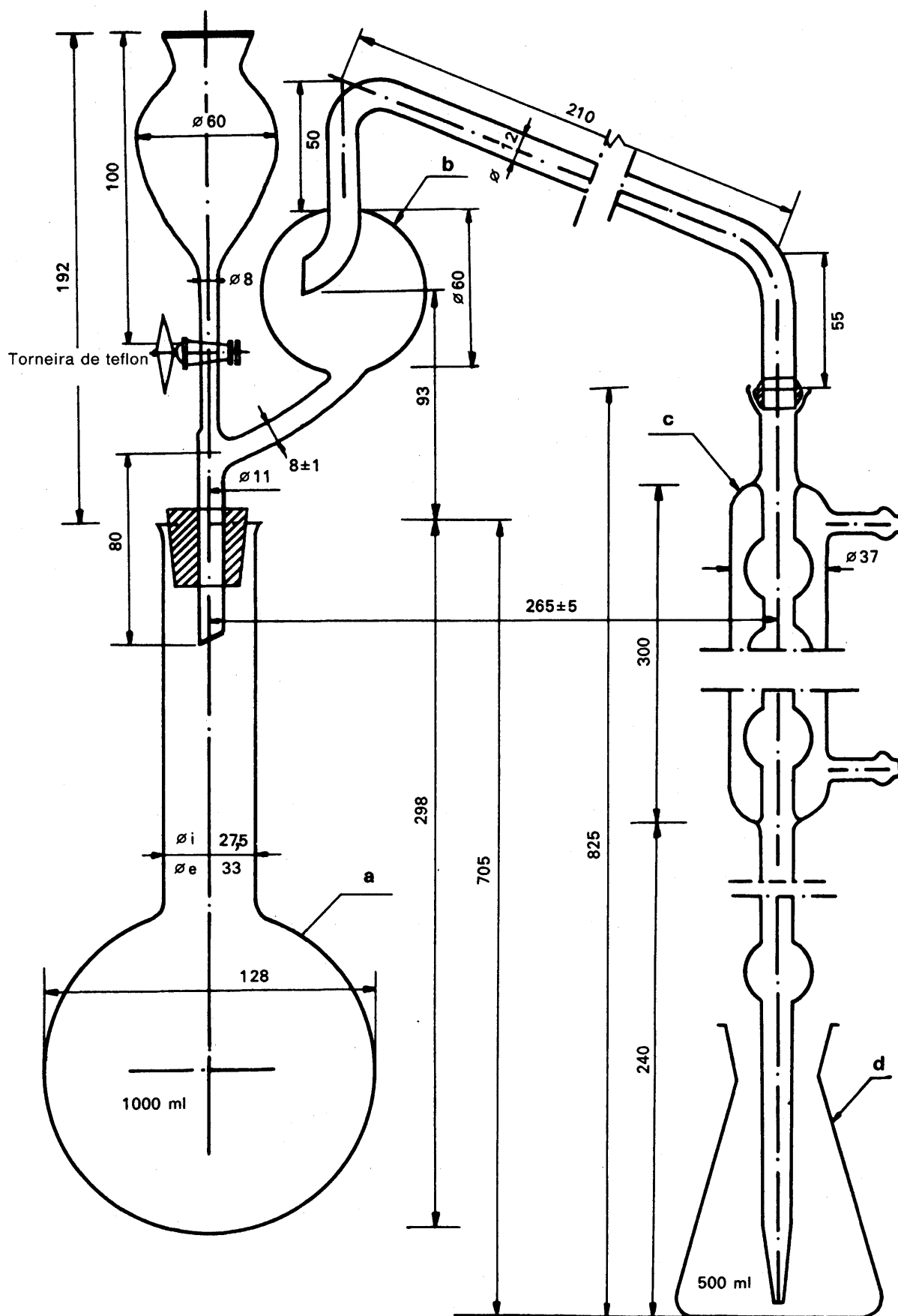


Figura 4

Legendas das Figuras

Figura 1

- a) Balão de 1000 ml de fundo redondo, colo longo alargado no bordo;
- b) Tubo de alimentação (ampola de destilação) com dispositivo de segurança provido duma junta esférica «18» à saída (esta junta esférica para a ligação ao condensador pode também ser substituída por uma ligação apropriada de borracha);
- c) Funil com torneira de teflon para a introdução do hidróxido de sódio (a torneira pode igualmente ser substituída por uma ligação de borracha provida de uma pinça Hofmann);
- d) Refrigerante de bolas (seis) com junta esférica «18» à entrada e ligado à saída por meio de uma pequena ligação de borracha a uma alonga de vidro (sempre que a ligação ao tubo de alimentação for feita por um tubo de borracha, a junta esférica será substituída por um colo alargando no bordo com diâmetro apropriado).
- e) Recipiente de 500 ml para recolha do destilado:

A aparelhagem é de vidro que não ceda substâncias alcalinas ao destilado nas condições de utilização.

Figura 2

- a) Balão de 1000 ml, de fundo redondo e colo curto com junta esférica «35»,
- b) Tubo de alimentação (ampola de destilação) com dispositivo de segurança, provido duma junta esférica «35» à entrada e de uma junta esférica «18» à saída, ligado lateralmente a um funil com torneira de teflon para a introdução do hidróxido de sódio,
- c) Refrigerante de bolas (6) com junta esférica «18» à entrada e ligado à saída por meio de uma pequena ligação de borracha a uma alonga de vidro.
- d) Recipiente para recolha do destilado.

Os aparelhos são de vidro que não ceda substâncias alcalinas ao destilado nas condições de utilização.

Figura 3

- a) Balão de 1000 ml (750 ml), de fundo redondo e colo longo alargando no bordo,
- b) Tubo de alimentação (ampola de destilação) com ampola de segurança e junta esférica «18» à saída.
- c) Tubo em cotovelo com junta esférica «18» à entrada e extremidade em bisel à saída (a ligação ao tubo de alimentação pode fazer-se igualmente por uma ligação de borracha em vez de junta esférica),
- d) Refrigerante de bolas (seis) ligado à saída a uma alonga de vidro por meio de uma ligação de borracha;
- e) Recipiente de 500 ml para recolha do destilado;

Os aparelhos são em vidro que não ceda substâncias alcalinas ao destilado nas condições de utilização.

Figura 4

- a) Balão de 1000 ml, de fundo redondo e colo alargando no bordo;
- b) Tubo de alimentação (ampola de destilação) com ampola de segurança e junta esférica « 18 » à saída, ligado lateralmente a um funil com torneira de teflon para a introdução do hidróxido de sódio (em substituição da junta esférica pode utilizar-se igualmente uma ligação apropriada de borracha; a torneira pode ser substituída por uma ligação de borracha provida de uma pinça Hofmann apropriada);
- c) Refrigerante de bolas (seis) com junta esférica « 18 » à entrada e ligado à saída a uma alonga de vidro, por meio de uma ligação de borracha (quando a ligação ao tubo de alimentação se fizer por meio de uma ligação de borracha, a junta esférica será substituída por um colo alargando no bordo do diâmetro apropriado);
- d) Recipiente de 500 ml para recolha do filtrado;

Os aparelhos são de vidro que não ceda substâncias alcalinas ao destilado nas condições de utilização.

*Métodos 2.2***DETERMINAÇÃO DO AZOTO NITRICO E AMONICAL***Método 2.2.1***DETERMINAÇÃO DO AZOTO NÍTRICO E AMONICAL SEGUNDO ULSCH****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de dosagem de azoto nítrico e amoniacal, com redução, segundo Ulsch.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

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

3. FUNDAMENTO

Redução dos nitratos e dos nitritos eventualmente presentes no amoníaco por meio de ferro metálico em meio ácido. Libertação do amoníaco por adição de um excesso de hidróxido de sódio; destilação do amoníaco e sua fixação num volume conhecido de uma solução de ácido sulfúrico titulada. Titulação do excesso de ácido sulfúrico por meio de uma solução de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio titulada.

4. REAGENTES

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

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

4.2. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N.

4.3. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio: 0,1N, isenta de carbonatos.

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

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

4.6. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH ($d=1,33$), isenta de amoníaco.

4.7. Soluções de indicadores.

4.7.1. Indicador misto.

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

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

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

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

- 4.7.2. Solução de indicador de vermelho de metilo.
- Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95°, completar a 100 ml de água e filtrar se necessário.
- Pode utilizar-se este indicador (4 a 5 gotas) em vez do precedente.
- 4.8. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada.
- 4.9. Nitrato de sódio pro-análise.
5. APARELHOS E UTENSÍLIOS
- Ver método 2.1.
6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA
- Ver método 1.
7. TÉCNICA
- 7.1. Preparação da solução a analisar
- Ver método 2.1.
- 7.2. **Análise da solução**
- Colocar no recipiente de recolha do destilado 50 ml medidos com exactidão de ácido sulfúrico titulado indicado no quadro do método 2.1 [variante a)], seguidamente adicionar a quantidade apropriada da solução do indicador escolhido (4.7.1 ou 4.7.2). A extremidade da alona ligada à saída do condensador deve estar mergulhada abaixo da superfície do ácido titulado contido no recipiente de recolha do destilado.
- Por meio de uma pipeta de precisão, tomar, segundo as modalidades do quadro do método 2.1 [variante a)], uma alíquota da solução límpida. A quantidade de azoto a tomar em consideração é a soma (azoto nítrico + azoto amoniacal). Colocá-la no balão de destilação do aparelho. Juntar 350 ml de água, 20 ml da solução de ácido sulfúrico a 30 % (4.4), agitar e adicionar 5 g de ferro reduzido (4.5). Lavar o colo do balão por meio de uma pipeta com alguns ml de água e colocar sobre o colo do balão um pequeno funil de vidro com haste longa. Aquecer em banho-maria em ebulição durante uma hora e lavar em seguida com alguns ml de água a haste do funil.
- Tomando todas as precauções para impedir qualquer perda de amoníaco, adicionar ao conteúdo do balão de destilação 50 ml da solução concentrada de hidróxido de sódio (4.6) ou 60 ml da mesma solução no caso de se ter utilizado 20 ml de HCl (1 + 1) (4.1) na preparação da solução a analisar. Montar o aparelho de destilação. Destilar em seguida o amoníaco de acordo com as indicações do método 2.1.
- 7.3. **Ensaio em branco**
- Fazer um ensaio em branco das mesmas condições e tomá-lo em conta no cálculo dos resultados finais.
- 7.4. **Ensaio de controlo**
- Previamente às análises controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica utilizando uma alíquota de uma solução recente de nitrato de sódio (4.9) contendo 0,045 a 0,050 g de azoto.
8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS
- Exprimir o resultado analítico em percentagem de azoto nítrico ou de azoto nítrico mais amoniacal, contida no adubo tal como ele foi recebido para análise.

Método 2.2.2

DETERMINAÇÃO DO AZOTO NÍTRICO E AMONÍACAL SEGUNDO ARND

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de dosagem do azoto nítrico e amoniacal, com redução, [segundo Arnd alterado pelas três variantes a), b) e c)].

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

Ver método 2.2.1.

3. FUNDAMENTO

Redução dos nitratos e dos nitritos eventualmente presentes a amoníaco em solução aquosa neutra, por meio de uma liga metálica composta de 60 % de cobre (Cu) e de 40 % de magnésio (Mg) (liga de Arnd) na presença de cloreto de magnésio (MgCl_2).

Destilação do amoníaco e sua fixação sobre um volume conhecido de solução de ácido sulfúrico titulado: titulação do excesso de ácido sulfúrico por meio de uma solução titulada de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio.

4. REAGENTES

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

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

4.2. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N

4.3. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isento de carbonatos: 0,1N

} para a variante a).

4.4. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,2N

4.5. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,2N

} para a variante b)
(ver nota 2, método 2.1).

4.6. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,5N

4.7. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,5N

} para a variante c)
(ver nota 2, método 2.1).

4.8. Solução de hidróxido de sódio, aproximadamente 2N.

4.9. Liga de Arnd pro-análise, granulometria inferior a 1,0 mm.

4.10. Solução de cloreto de magnésio a 20 %.

Introduzir 200 g de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pro-análise num balão de um litro de fundo plano e dissolvê-los em cerca de 600 ml de água. Para impedir a formação de espuma, juntar 15 g de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Após a dissolução, adicionar 2 g de óxido de magnésio e alguns grãos de pedra-pomes e concentrar a suspensão a 200 ml por ebulição (expulsam-se assim os eventuais vestígios de amoníaco presente nos reagentes). Depois de arrefecer, completar a 1 l e filtrar.

4.11. Soluções de indicadores

4.11.1. Indicador misto.

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

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e completar a 1 l.

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

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

4.11.2. Solução de vermelho de metilo.

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

4.11.3. Solução do indicador de vermelho Congo.

Dissolver 3,0 g de vermelho Congo em 1 l de água quente e filtrar se necessário, após arrefecimento. Empregar este indicador facultativamente em vez dos dois anteriormente descritos, na neutralização dos extratos ácidos, antes da destilação, utilizando 0,5 ml por 100 ml de líquido a neutralizar.

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

4.13. Nitrato de sódio pro-análise.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Ver método 2.1.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Preparação da solução a analisar

Ver método 2.1.

7.2. Análise da solução

A quantidade de azoto não deve ultrapassar a quantidade máxima indicada no quadro 1, na alíquota tomada para análise. Conforme a variante escolhida, colocar no recipiente de recolha do destilado a quantidade medida com exactidão da solução titulada de ácido sulfúrico, indicada no quadro do método 2.1. Adicionar a quantidade adequada do indicador escolhido (4.11.1 ou 4.11.2) e, eventualmente, água para obter um volume de pelo menos 50 ml. A extremidade da alona ligada à saída do refrigerante deve encontrar-se abaixo da superfície da solução.

Por meio de uma pipeta de precisão tomar, de acordo com as modalidades do quadro, uma alíquota da solução límpida. Introduzi-la no balão de destilação do aparelho.

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

Nota 1

Quando a solução de adubo estiver ácida [adição dos 20 ml de HCl (4.1) previsto pelo método de solubilização], neutralizar-se-à a alíquota tomada para análise da seguinte maneira: colocar no balão de destilação, contendo a alíquota tomada, cerca de 250 ml de água, a quantidade necessária de um dos indicadores (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) e agitar cuidadosamente.

Neutralizar com a solução 2N de hidróxido de sódio (4.8) a acidificar novamente com uma gota de HCl (4.1). Proceder em seguida como se indicou no ponto 7.2. (segundo parágrafo).

7.3. Ensaio em branco

Efectuar um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio de controlo

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

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Ver método 2.2.1 segundo Ulsch.

Método 2.2.3

DETERMINAÇÃO DO AZOTO NÍTRICO E AMONICAL SEGUNDO DEVARDA

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de dosagem do azoto nítrico e amoniacal, com redução segundo Devarda [alterado pelas variantes a), b) e c)].

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

Ver método 2.2.1.

3. FUNDAMENTO

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

4. REAGENTES

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

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

4.2. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N

4.3. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isento de carbonatos: 0,1N

} para a variante a).

4.4. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,2N

4.5. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,2N

} para a variante b)
(ver nota 2, método 2.1).

4.6. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,5N

4.7. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,5N

} para a variante c)
(ver nota 2, método 2.1).

4.8. Liga Devarda pro-análise

Granulometria:

— de 90 a 100 % inferior a 0,25 mm,

— de 50 a 75 % inferior a 0,075 mm.

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

4.9. Solução de hidróxido de sódio, isento de amoníaco, contendo cerca de 30 % de NaOH ($d = 1,33$).

4.10. Soluções de indicadores.

4.10.1. Indicador misto.

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

Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer 1 l com água

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

Este indicador é violeta em meio ácido, cinzento em meio neutro e verde em meio alcalino. Utilizar 0,5 ml (10 gotas) desta solução de indicador.

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

- 4.11. Etanol a 95-96%.

- 4.12. Nitrato de sódio pro-análise.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Ver método 2.1.

- 5.1. Aparelho de destilação consistindo num balão de capacidade conveniente, de fundo redondo, ligado a um refrigerante por meio de uma ampola de destilação com chicana eficaz contra o arrastamento de líquido e provido ainda no recipiente de recolha do destilado de um dispositivo para borbulhar na água, para evitar eventuais perdas de amoníaco. O tipo de aparelho aprovado para esta determinação, com todas as características de construção, consta do anexo (figura 5).

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

- 5.3. Balão graduado de 500 ml.

- 5.4. Agitador rotativo regulado para 35 a 40 rotações por minuto.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

- 7.1. Preparação da solução a analisar.

Ver método 2.1.

- 7.2. Análise da solução

A quantidade de azoto nítrico presente na alíquota tomada para análise não pode ultrapassar a quantidade máxima indicada no quadro 1.

Conforme a variante escolhida, colocar no recipiente de recolha do destilado a quantidade de solução de ácido sulfúrico medida exactamente, indicada no quadro do método 2.1. Juntar a quantidade apropriada da solução do indicador escolhida (4.10.1 ou 4.10.2) e eventualmente água para obter um volume de pelo menos 50 ml. A extremidade da alça ligada à saída do refrigerante deve mergulhar abaixo da superfície da solução. Encher o borbulhador com água destilada.

Por meio de uma pipeta de precisão tomar uma das alíquotas indicadas no quadro do método 2.1. Colocá-la no balão de destilação do aparelho. Adicionar água no balão de destilação para obter um volume de 250-300 ml de etanol (4.11) e 4 g de liga Devarda (4.8) (ver nota 2).

Tomando as precauções necessárias para evitar qualquer perda de amoníaco, adicionar no balão cerca de 30 ml da solução de hidróxido de sódio a 30 % (4.9) e eventualmente, no caso da solubilização ácida da amostra, uma quantidade suplementar suficiente neutralizar a quantidade de ácido clorídrico (4.1) presente na parte alíquota tomada para análise. Ligar o balão de destilação ao aparelho, assegurar-se da estanqueidade das ligações. Agitar o balão com precaução para misturar o conteúdo.

Aquecer a fogo brando de forma que a libertação de hidrogénio diminua sensivelmente ao fim de cerca de meia hora e que o líquido comece a ferver. Aumentar a chama para que pelo menos 200 ml de líquido destilem em cerca de 30 minutos (não ultrapassar quarenta e cinco minutos de destilação).

Terminada a destilação, separa-se do aparelho o recipiente com o destilado, lava-se cuidadosamente a alonga e o borbulhador lançando o líquido para o recipiente de titulação. Titula-se seguidamente o excesso de ácido segundo o método 2.1.

Nota 2

Em presença de sais de cálcio tais como o nitrato de cálcio e o nitrato de amónio com calcário convem juntar antes da destilação, por cada grama de adubo presente na alíquota, 0,700 g de fosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para impedir a formação $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

7.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio de controlo

Antes de proceder à análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica utilizada, empregando uma parte alíquota de uma solução recentemente preparada de nitrato de sódio (4.12) que contenha, segundo a variante escolhida, 0,050 a 0,150 g de azoto nítrico.

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Ver método 2.2.1.

Legenda da figura 5

- a) Balão de 1 000 ml (750 ml) de fundo redondo e colo longo alargando no bordo;
- b) Tubo de alimentação (ampola de destilação) com ampola de segurança e junta esférica «18» à saída;
- c) Tubo em cotovelo com junta esférica «18» à entrada e extremidade em bisel à saída (em substituição da junta esférica pode-se utilizar uma ligação apropriada de borracha para ligar o tubo ao refrigerante);
- d) Refrigerante de bolas (seis) ligado à saída, por meio de uma ligação de borracha, a uma alonga de vidro montada sobre uma rolha que segura igualmente um borbulhador;
- e) Recipiente de 750 ml para recolha do destilado;
- f) Borbulhador para impedir perdas de amoníaco.

A aparelhagem é de vidro que não ceda substâncias alcalinas ao destilado nas condições de utilização.

Métodos 2.3**DETERMINAÇÃO DO AZOTO TOTAL****Método 2.3.1****DETERMINAÇÃO DO AZOTO TOTAL NA CIANAMIDA CÁLCICA ISENTA DE NITRATOS****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de dosagem do azoto total na cianamida cálcica isenta de nitratos.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente à cianamida cálcica isenta de nitratos.

3. FUNDAMENTO

Após solubilização pelo método Kjeldahl, o azoto amoniacal formado é libertado pelo hidróxido de sódio, recolhido e doseado numa solução titulada de ácido sulfúrico.

4. REAGENTES

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

4.1. Ácido sulfúrico diluído ($d = 1,54$) 1 volume de ácido sulfúrico ($d = 1,84$) + 1 volume de água.

4.2. Sulfato de potássio pro-análise.

4.3. Catalizador

Oxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g para cada determinação ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou seja 0,95 a 1,25 por dosagem.

- 4.4. Solução de hidróxido de sódio, isenta de amoníaco contendo cerca de 30 % de NaOH ($d = 1,33$).
- 4.5. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N
- 4.6. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isento de carbonatos: 0,1N
- 4.7. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,2N
- 4.8. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,2N
- 4.9. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,5N
- 4.10. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,5N
- 4.11. Soluções de indicadores
- 4.11.1. Indicador misto.
- Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1N e perfazer a 1 l com água.
- Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer 1 l.
- Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B.
- Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina; utilizar-se-á 0,5 ml (10 gotas) desta solução de indicador.
- 4.11.2. Solução de indicador vermelho de metilo.
- Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95° e perfazer a 100 ml com água, filtrar se necessário. Pode-se utilizar este indicador (4 a 5 gotas) em vez do anterior.
- 4.12. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada.
- 4.13. Tiocianato de potássio pro-análise.
5. APARELHOS E UTENSÍLIOS
- 5.1. Aparelho de destilação, ver método 2.1.
- 5.2. Balão de ataque Kjeldahl de capacidade conveniente e colo longo.
- 5.3. Pipetas de precisão de 50, 100 e 200 ml.
- 5.4. Balão graduado de 250 ml.
6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA
- Ver método 1.

7. MÉTODO OPERATÓRIO

7.1. Preparação da solução a analisar

Pesar, com a aproximação de 0,001 g, uma toma de ensaio de 1 g e introduzi-la no balão de Kjeldahl. Adicionar 50 ml de ácido sulfúrico diluído (4.1), 10 a 15 g de sulfato de potássio (4.2) e um dos catalizadores (4.3). Aquecer suavemente para expulsar a água, manter em ebulição moderada durante duas horas, deixar arrefecer e diluir com 100 a 150 ml de água. Deixar arrefecer novamente, transferir quantitativamente a suspensão para um balão graduado de 250 ml, perfazer o volume de água, agitar e filtrar através de filtro seco para um recipiente seco.

7.2. Análise da solução

Tomar com uma pipeta de precisão, conforme a variante escolhida (ver método 2.1), uma alíquota de 50, 100 ou 200 ml da solução assim obtida. Destilar o amoníaco de acordo com o modo operatório descrito no método 2.1, tendo o cuidado suficiente de adicionar no balão de destilação uma quantidade suficiente de solução de NaOH (4.4) de forma a obter um forte excesso.

7.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-la em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio de controlo

Antes das análises, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota de uma solução titulada de cianato de potássio pro-análise (4.13), correspondendo mais ou menos à concentração em azoto de amostra.

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Exprimir o resultado em percentagem do azoto (N) contido no adubo, tal como recebido para análise.

Variante a): $N \% = (50 - A) \times 0,7$.

Variante b): $N \% = (50 - A) \times 0,7$.

Variante c): $N \% = (35 - A) \times 0,875$.

Método 2.3.2

DETERMINAÇÃO DO AZOTO TOTAL NA CIANAMIDA CÁLCICA COM NITRATOS

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de dosagem do azoto total na cianamida cálcica com nitratos.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se à cianamida cálcica contendo nitratos.

3. FUNDAMENTO

A aplicação directa do método de Kjeldahl não pode usar-se nas cianamidas cálcicas com nitratos. Por este motivo, o azoto nítrico é reduzido ao estado de azoto amoniacal por meio de ferro metálico e de cloreto estanoso, antes da digestão pelo método Kjeldahl.

4. REAGENTES

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

4.1. Ácido sulfúrico ($d = 1,84$).

4.2. Ferro reduzido, em pó, pro-análise.

4.3. Sulfato de potássio, pro-análise, finamente pulverizado.

4.4. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N

4.5. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isento de carbonatos: 0,1N

} para a variante a)
(método 2.1.).

4.6. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,2N

4.7. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,2N

} para a variante b)
(ver nota 2, método 2.1).

4.8. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,5N

4.9. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,5N

} para a variante c)
(ver nota 2, método 2.1).

4.10. Soluções de indicadores.

4.10.1. Indicador misto.

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

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

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

Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina.

Utilizar 0,5 ml (10 gotas) desta solução do indicador.

4.10.2. Indicador vermelho de metilo.

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

4.11. Solução de cloreto estanoso.

Dissolver 120 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro-análise em 400 ml de ácido clorídrico concentrado puro ($d = 1,18$) e perfazer a 1 l com água. A solução deve ser completamente límpida e preparada imediatamente antes da sua utilização. É indispensável verificar o poder redutor do cloreto estanoso.

Nota

Dissolver 0,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 2 ml de ácido clorídrico concentrado puro ($d = 1,18$) e perfazer a 50 ml com água. Juntar em seguida 5 g de sal de Seignette pro-análise (tartarato duplo de sódio e potássio), e uma quantidade suficiente de bicarbonato de sódio pro-análise a fim de que a solução seja alcalina ao papel de tornesol.

Titular por meio de uma solução de iodo 0,1N em presença de uma solução de amido como indicador.

1 ml de solução de iodo 0,1N corresponde a 0,01128 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pelo menos 80 % do estanho total presente na solução assim preparada, deve encontrar-se na forma bivalente. Para a titulação devem-se utilizar pelo menos 35 ml de solução de iodo 0,1N.

- 4.12. Solução de hidróxido de sódio contendo cerca de 30 % de NaOH ($d = 1,33$), isenta de amoníaco.

- 4.13. Solução padrão nítrico-amoniacal.

Pesar 2,500 g de nitrato de potássio pro-análise e 10,160 g de sulfato de amónio pro-análise e colocá-los num balão de precisão graduado de 250 ml. Dissolver com água e ajustar a 250 ml. Um ml desta solução contém 0,010 g de azoto.

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

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Ver método 2.3.1.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

- 7.1. Preparação da solução

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma toma de ensaio de 1 g e introduzi-la num balão de Kjeldahl. Juntar 0,5 g de ferro em pó (4.2) e 50 ml de solução de cloreto estanoso (4.11), agitar e deixar em repouso durante meia hora. Durante o período de repouso agitar de novo após 10 e 20 minutos. Adicionar em seguida 10 g de sulfato de potássio (4.3) e 30 ml de ácido sulfúrico (4.1). Levar à ebulição e prosseguir o ataque durante uma hora até ao aparecimento de fumos brancos. Deixar arrefecer e diluir com 100 a 150 ml de água. Transferir quantitativamente a suspensão para um balão graduado de 250 ml, deixar arrefecer, perfazer o volume com água, agitar e filtrar sobre filtro liso seco, para um recipiente seco. Em vez de transferir em seguida a suspensão para aplicar as variantes a), b) ou c) utilizadas no método 2.1, pode-se igualmente destilar directamente o azoto amoniacal desta solução, após a adição de um forte excesso de hidróxido de sódio (4.12).

- 7.2. Análise da solução

Medir, com o auxílio de uma pipeta de precisão, de acordo com a variante a), b) ou c) utilizado no método 2.1, uma alíquota de 50, 100 ou 200 ml da solução assim obtida. Destilar o amoníaco segundo o método operatório do método 2.1, tendo o cuidado de juntar no balão de destilação um forte excesso da solução de hidróxido de sódio (4.12).

7.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio do controlo

Antes da análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, com a solução padrão contendo quantidades de azoto amoniacal e nítrico comparáveis às quantidades de azoto cianamídico e nítrico contidos na cianamida cálcica com nitratos.

Para este efeito colocar no balão Kjeldahl 20 ml da solução padrão (4.13).

Efectuar a análise de acordo com a técnica indicada nos pontos 7.1 e 7.2.

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

O resultado da análise deve ser expresso em percentagem de azoto total (N) presente no adubo tal como foi recebido para análise.

Variante a): $N \% = (50 - A) \times 0,7$.

Variante b): $N \% = (50 - A) \times 0,7$.

Variante c): $N \% = (35 - A) \times 0,875$.

Método 2.3.3**DETERMINAÇÃO DO AZOTO TOTAL NA UREIA****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação do azoto total na ureia.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se apenas ao adubo ureia isenta de nitratos.

3. FUNDAMENTO

Por ebulição em presença do ácido sulfúrico a ureia é transformada quantitativamente em azoto amoniacal. Este é deslocado em meio alcalino e recolhido num excesso de solução titulada de ácido sulfúrico. O excesso de ácido é determinado por meio de uma solução alcalina titulada.

4. REAGENTES

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

4.1. Ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,84$).

- 4.2. Solução de hidróxido de sódio, isenta de amoníaco, contendo cerca de 30 % de NaOH ($d = 1,33$).
- 4.3. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N
- 4.4. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isento de carbonatos: 0,1N
- 4.5. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,2N
- 4.6. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,2N
- 4.7. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,5N
- 4.8. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio, isenta de carbonatos: 0,5N
- 4.9. Solução do indicador.
- 4.9.1. Indicador misto.
- Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de hidróxido de sódio 0,1N e perfazer a 1 l com água.
- Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e perfazer 1 l.
- Misturar 1 volume da solução A com dois volumes da solução B.
- Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina; utilizar 0,5 ml (10 gotas) desta solução de indicador.
- 4.9.2. Solução do indicador de vermelho de metilo.
- Dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95° e completar a 100 ml com água, filtrar se necessário. Pode-se utilizar 4 a 5 gotas deste indicador em vez do anterior.
- 4.10. Pedra-pomes granulada, lavada com ácido clorídrico e calcinada.
- 4.11. Ureia pro-análise.
5. APARELHOS E UTENSÍLIOS
- 5.1. Aparelho de destilação, ver método 2.1.
- 5.2. Balão graduado de 500 ml.
- 5.3. Pipetas de precisão de 25, 50 e 100 ml.
6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA
- Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Preparação da solução

Pesar, com a aproximação de 0,001 g, 2,5 g da amostra. Introduzir esta toma de ensaio num balão Kjeldahl de 300 ml, humedece-la com 20 ml de água. Juntar, agitando, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Introduzir no colo do balão um funil de haste longa para evitar as projecções eventuais e aquecer, inicialmente com lume brando e depois fortemente, até ao aparecimento de fumos brancos (trinta a quarenta minutos).

Após arrefecimento, diluir com 100 a 150 ml de água. Transferir quantitativamente o líquido para um balão graduado de 500 ml desprezando o insolúvel eventual; deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Completar o volume com água; agitar e se necessário filtrar para um recipiente seco.

7.2. Análise da solução

Tomar por meio de uma pipeta de precisão, conforme a variante escolhida (ver método 2.1) uma alíquota de 25, 50 ou 100 ml da solução assim obtida e destilar o amoníaco de acordo com o modo operatório descrito no método 2.1, tendo o cuidado de juntar no balão de destilação uma quantidade de solução de NaOH (4.2) suficiente para assegurar a presença de um forte excesso.

7.3. Ensaio em branco

Efectuar um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio de controlo

Antes da análise, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota de uma solução recentemente preparada da ureia pro-análise (4.11).

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Exprimir o resultado analítico em percentagem de azoto N contido na amostra tal como recebida para análise.

Variante a): $N \% = (50 - A) \times 1,12.$

Variante b): $N \% = (50 - A) \times 1,12.$

Variante c): $N \% = (35 - A) \times 1,40.$

Método 2.4.

DETERMINAÇÃO DO AZOTO CIANAMÍDICO

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação do azoto cianamídico.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se à cianamida cálcica e à cianamida cálcica com nitratos.

3. FUNDAMENTO

O azoto de cianamida é precipitado no estado de composto de prata e doseado no precipitado segundo o método Kjeldahl.

4. REAGENTES

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

4.1. Ácido acético glacial.

4.2. Hidróxido de amónio contendo 10 % de amoníaco em peso ($d = 0,96$).

4.3. Solução amoniacal de prata segundo Tollens.

Misturar 500 ml de uma solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3) a 10 % com 500 ml de uma solução aquosa de amoníaco a 10 % (4.2).

Não expor desnecessariamente à luz, não aquecer sem justificação e conservar o mais possível ao abrigo do ar. A solução conserva-se geralmente durante anos. Enquanto a solução se mantiver límpida, o reagente é de boa qualidade.

4.4. Ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,84$).

4.5. Sulfato de potássio pro-análise.

4.6. Catalisador.

Oxido de cobre (CuO): de 0,3 a 0,4 g por dosagem ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou seja 0,95 a 1,25 g por dosagem.

4.7. Solução de hidróxido de sódio, isenta de amoníaco, contendo cerca de 30 % de NaOH ($d = 1,33$).

4.8. Solução titulada de ácido sulfúrico: 0,1N.

4.9. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio: 0,1N.

4.10. Soluções de indicadores.

4.10.1. Indicador misto.

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

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

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

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

- 4.10.2. Solução de indicador de vermelho de metilo.

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

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

- 4.12. Tiocianato de potássio pro-análise.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 5.1. Aparelho de destilação, ver método 2.1.

- 5.2. Balão graduado de 500 ml (exemplo: balão de Stohmann).

- 5.3. Balão de ataque de Kjeldahl de capacidade conveniente, de colo longo (300 ou 500 ml).

- 5.4. Pipeta de precisão de 50 ml.

- 5.5. Agitador rotativo regulado para 35 a 40 rotações por minuto.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Medida de segurança

Sempre que se emprega uma solução amoniacal de prata, é absolutamente indispensável usar óculos de protecção. Se se formar uma fina membrana à superfície do líquido pode produzir-se uma explosão ao agitar, sendo necessário o máximo cuidado.

7.2. Preparação da solução a analisar

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma toma de ensaio de 2,5 g e colocá-la num pequeno almofariz de vidro; triturar por três vezes com água e decantar após cada trituração o líquido sobrenadante, para um balão graduado de 500 ml. Lavar com um esguicho o almofariz, o pilão e o funil de maneira a transferir quantitativamente a matéria para o balão graduado. Adicionar água no balão até obter um volume de cerca de 400 ml e 15 ml de ácido acético glacial (4.1). Agitar no agitador rotativo (5.5) durante duas horas a 30-40 rotações por minuto.

Levar ao volume de 500 ml com água, homogeneizar e filtrar através de filtro seco, para um recipiente seco.

A análise deve prosseguir o mais rapidamente possível.

7.3. Análise da solução

Tomar com uma pipeta de precisão 50 ml do filtrado e colocá-los num copo de 250 ml.

Alcalinizar lineiramente com a solução de hidróxido de amónio (4.2) e juntar, agitando, 30 ml da solução amoniacal quente de nitrato de prata (4.3), para precipitar o complexo, de cor amarela, de prata e cianamida.

Deixar em repouso até ao dia seguinte; filtrar e lavar o precipitado com água fria até que esteja completamente isento de amoníaco.

Colocar o filtro e o precipitado ainda húmidos num balão de Kjeldahl, adicionar 10 a 15 g de sulfato de potássio (4.5), o catalizador (4.6) na dose prevista e seguidamente 50 ml de água e 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.4).

Aquecer lentamente o balão agitando levemente até que o conteúdo entre em ebulição. Aumentar o aquecimento, ferver até que o conteúdo do balão fique incolor ou ligeiramente verde.

Prolongar a ebulição durante 1 hora e deixar arrefecer.

Transferir quantitativamente o líquido do balão de ataque para o balão de destilação, juntar um pouco de pedra-pomes (4.11) diluir com água para obter um volume total de aproximadamente 35 ml. Misturar e deixar arrefecer.

Destilar o amoníaco segundo o método 2.1, variante a), tendo o cuidado de adicionar no balão de destilação uma quantidade de solução de NaOH (4.7) suficiente para assegurar a presença de um forte excesso.

7.4. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.5. Ensaio de controlo

Antes das análises, controlar o bom funcionamento do aparelho e a execução correcta da técnica, utilizando uma alíquota, correspondente a 0,05 g de azoto, de uma solução titulada de tiocianato de potássio (4.12).

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Exprimir os resultados em percentagem de azoto cianamídico contido no tubo, tal como recebido para análise.

$$N \% = (50 - A) \times 0,56.$$

Método 2.5

DETERMINAÇÃO FOTOMETRICA DO BIURETO NA UREIA

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer, para o caso da análise de adubos, um método de determinação fotométrica do biureto na ureia.

O presente método aplica-se exclusivamente à ureia.

3. FUNDAMENTO

Em meio alcalino, na presença de tartarato de sódio e de potássio, o biureto forma com o cobre bivalente um complexo cúprico violeta. A densidade óptica da solução é medida num comprimento de onda de cerca de 546 nm (manómetros).

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada, isenta de dióxido de carbono e de amoníaco; a qualidade da água é particularmente importante para esta determinação.

4.1. Metanol puro.**4.2. Solução de ácido sulfúrico: cerca de 0,1N.****4.3. Solução de hidróxido de sódio: cerca de 0,1N.****4.4. Solução alcalina de tartarato de sódio e de potássio.**

Num balão graduado de 1 litro, dissolver 40 g de hidróxido de sódio puro em 500 ml de água, deixar arrefecer. Juntar 50 g de tartarato de sódio e de potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Perfazer o volume. Deixar em repouso 24 horas, antes de utilizar.

4.5. Solução de sulfato de cobre.

Num balão graduado de 1 l, dissolver 15 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 500 ml de água. Perfazer o volume de 1 l.

4.6. Solução padrão de biureto recentemente preparada.

Num balão graduado de 250 ml, dissolver 0,250 g de biureto puro ⁽¹⁾ em água. Perfazer 250 ml. Um ml desta solução contém 0,001 g de biureto.

4.7. Solução de indicador

Num balão graduado de 100 ml, dissolver 0,1 g de vermelho de metilo em 50 ml de etanol a 95%, completar a 100 ml com água. Filtrar se necessário.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS**5.1. Espectrofotómetro ou fotómetro com filtros, de sensibilidade e precisão suficientes, permitindo medidas reprodutíveis a pelo menos 0,5 % T ⁽²⁾.****5.2. Balões graduados de 100, 250 e 1000 ml.****5.3. Pipetas de precisão aferidas de 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml ou bureta de 25 ml graduada a 0,05 ml.****5.4. Copo de 250 ml.****6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA**

Ver método 1.

7. TÉCNICA**7.1. Curva de calibração**

Por meio de pipetas de precisão, introduzir alíquotas de 0, 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml de solução padrão de biureto (4.6) numa série de sete balões graduados de 100 ml. Completar com água destilada a um volume de cerca de 50 ml, juntar uma gota do indicador (4.7) e neutralizar, se necessário, com ácido sulfúrico 0,1N (4.2). Adicionar, agitando, 20 ml da solução alcalina de tartarato (4.4), em seguida 20 ml da solução de sulfato de cobre (4.5).

⁽¹⁾ O biureto pode ser purificado previamente por lavagem com uma solução amoniacal a 10 %, água, acetona e secagem sob vazio

⁽²⁾ Ver ponto 9 « Anexo ».

Nota

Estas soluções devem ser juntas medindo-as por meio de duas buretas de precisão ou melhor ainda por meio de duas pipetas de precisão aferidas.

Completar a 100 ml com água destilada homogeneizar e deixar em repouso 15 minutos a $30 \pm 2^\circ \text{C}$.

Efectuar as medições fotométricas de cada solução em relação a solução 0 de biureto a um comprimento de onda de cerca de 546 nm, utilizando células de espessura apropriada.

Estabelecer em seguida a curva de calibração marcando em ordenadas as densidades ópticas por unidade de percurso óptico (1 cm) (k) ⁽¹⁾ ou as densidades ópticas (E) ⁽²⁾, sempre que se efectuem as medições em células com a mesma espessura, e em abcissas as quantidades de biureto expressas em mg presentes em cada ensaio.

7.2. Preparação da solução a analisar.

Pesar, com a aproximação de 0,001 g, 10 g da amostra preparada. Dissolvê-los num balão graduado de 250 ml em cerca de 150 ml de água. Após dissolução perfazer o volume. Filtrar, se necessário, em filtro de pregas.

Observação 1

Se a toma de ensaio contiver mais de 0,015 g de azoto amoniacal, dissolvê-lo num copo de 250 ml com 50 ml de metanol (4.1). Reduzir por evaporação até um volume de 25 ml. Transferir quantitativamente para um balão graduado de 250 ml. Perfazer o volume com água.

Observação 2

Eliminação da opalescência: no caso de presença de uma substância coloidal, pode haver dificuldade na filtração. A solução destinada à análise é então preparada como segue: dissolver a toma de ensaio em 150 ml de água, juntar 2 ml de ácido clorídrico aproximadamente, N, e filtrar a solução sobre dois filtros simples de textura apertada para um balão graduado de 250 ml. Lavar os filtros com água e perfazer o volume. Prosseguir a operação de acordo com o procedimento descrito no ponto 7.3.

7.3. Determinação

Conforme o teor presumido de biureto, tomar da solução indicada no ponto 7.2, por meio de uma pipeta de precisão, 25 ou 50 ml e introduzir esta quantidade num balão graduado de 100 ml. Neutralizar, se necessário, com um reagente 0,1N (4.2 ou 4.3), segundo o caso, utilizando o vermelho de metilo como indicador e adicionar, com a mesma precisão que para o estabelecimento da curva de calibração, 20 ml da solução alcalina de tartarato de sódio e de potássio (4.4) e 20 ml da solução de cobre (4.5). Perfazer o volume, agitar cuidadosamente e deixar em repouso 15 minutos a $30 \pm 2^\circ \text{C}$.

Efectuar as medições fotométricas e calcular a quantidade de biureto presente na ureia.

⁽¹⁾ Ver ponto 9 «Anexo».

⁽²⁾ Ver ponto 9 «Anexo».

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Se C é o peso em mg do biureto lido sobre a curva de calibração, V o volume da alíquota:

$$\% \text{ biureto} = \frac{C \times 2,5}{V}$$

9. ANEXO

Sendo J_0 a intensidade de um feixe de raios monocromáticos (comprimento de onda determinado), antes da sua passagem através de um corpo transparente e sendo J a intensidade desse feixe após a passagem, chama-se:

— factor de transmissão: $T = \frac{J}{J_0}$

— opacidade: $O = \frac{J_0}{J}$

— densidade óptica: $E = \log O$

— densidade óptica por unidade de percurso óptico: $K = \frac{E}{s}$

— coeficiente da densidade óptica específica: $K = \frac{E}{c \times s}$

em que:

s = espessura da camada em cm;

c = concentração em mg/litro;

K = factor específico para cada substância na lei de Lambert-Beer.

*Métodos 2.6***DETERMINAÇÃO DOS TEORES DAS DIFERENTES FORMAS DE AZOTO NA PRESENÇA UMA DAS OUTRAS***Método 2.6.1***DETERMINAÇÃO DOS TEORES DAS DIFERENTES FORMAS DE AZOTO NA PRESENÇA UMAS DAS OUTRAS NOS ADUBOS QUE CONTÊM AZOTO SOB AS FORMAS NÍTRICA, AMONÍACAL, UREICA E CIANAMÍDICA**

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação de teores de azoto sob diferentes formas na presença umas das outras.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a qualquer adubo previsto na Directiva 76/116/CEE que contenha azoto sob diferentes formas.

3. FUNDAMENTO

3.1. Azoto total solúvel e insolúvel

De acordo com a lista de adubos tipo (Anexo I da Directiva 76/116/CEE), esta determinação limita-se aos produtos que contêm cianamida cálcica.

3.1.1. Na ausência de nitratos, a toma de ensaio é mineralizada directamente por digestão Kjeldahl.

3.1.2. Na presença de nitratos a toma de ensaio é mineralizada pelo método Kjeldahl, após redução por meio de ferro metálico e cloreto estanoso.

Neste caso o amoníaco é determinado segundo o método 2.1.

Nota

Se a análise revelar um teor de azoto insolúvel superior a 0,5 % concluir-se-á que o adubo contém outras formas de azoto insolúvel não compreendidas na lista da Directiva 76/116/CEE.

3.2. Formas de azoto solúvel

A partir de uma mesma solução da amostra, determina-se a partir de diferentes tomas:

3.2.1. Azoto total solúvel:

3.2.1.1. Na ausência de nitratos pelo método Kjeldahl directamente;

3.2.1.2. Na presença de nitratos, por ataque Kjeldahl sobre uma alíquota proveniente da solução, após redução segundo Ulsch, sendo o amoníaco doseado nos dois casos pelo método 2.1;

3.2.2. Azoto total solúvel, à excepção do azoto nítrico, por ataque kjeldahl após eliminação do azoto nítrico pelo sulfato ferroso em meio ácido, sendo o amoníaco doseado conforme o método 2.1;

3.2.3. Azoto nítrico por diferença:

3.2.3.1. Na ausência de cianamida cálcica, entre os pontos 3.2.1.2 e 3.2.2 e/ou entre o azoto total solúvel (3.2.1.2) e a soma do azoto amoniacal e do azoto ureico (3.2.4 + 3.2.5);

3.2.3.2. Na presença de cianamida cálcica, entre os pontos 3.2.1.2 e 3.2.2 bem como entre os pontos 3.2.1.2 e a soma dos pontos 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;

3.2.4. Azoto amoniacal:

3.2.4.1. Somente na presença apenas de azoto amoniacal e amoniacal mais nítrico, por aplicação do método 1;

3.2.4.2. Na presença de azoto ureico e/ou cianamídico, por arrastamento a frio após ligeira alcalinização, sendo o amoníaco recolhido numa solução titulada de ácido sulfúrico e doseado segundo o método 2.1;

3.2.5. Azoto ureico:

3.2.5.1. Por transformação, por meio de urease, em amoníaco que se titula por meio de uma solução titulada de ácido clorídrico,

ou

3.2.5.2. Por gravimetria com xantidrol; o biureto coprecipitado pode ser assimilado ao azoto ureico sem grande erro, sendo o seu teor geralmente fraco em valor absoluto nos adubos compostos,

ou

3.2.5.3. Por diferença de acordo com o quadro seguinte:

Caso	N nítrico	N amoniacoal	N cianamídico	N ureico
1	ausente	presente	presente	$(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)$
2	presente	presente	presente	$(3.2.2) - (3.2.4.2 + 3.2.6)$
3	ausente	presente	ausente	$(3.2.1.1) - (3.2.4.2)$
4	presente	presente	ausente	$(3.2.2) - (3.2.4.2)$

3.2.6. O azoto cianamídico por precipitação no estado do composto de prata, sendo o azoto doseado no precipitado pelo método Kjeldahl.

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Sulfato de potássio pro-análise.

4.2. Ferro puro pro-análise reduzido pelo hidrogénio (a quantidade prescrita de ferro deve poder reduzir pelo menos 50 mg de azoto nítrico).

4.3. Tiocianato de potássio pro-análise.

4.4. Nitrato de potássio pro-análise.

4.5. Sulfato de amónio pro-análise.

4.6. Ureia pro-análise.

4.7. Ácido sulfúrico diluído 1:1 em volume.

4.8. Solução titulada de ácido sulfúrico 0,2N.

4.9. Solução concentrada de hidróxido de sódio.

Solução aquosa a cerca de 30 % (P/V) de NaOH, isenta de amoníaco.

4.10. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N, isenta de carbonatos.

4.11. Solução de cloreto estano

Dissolver 120 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro-análise em 400 ml de ácido clorídrico concentrado puro ($d = 1,18$) e perfazer a 1 l com água. A solução deve ser perfeitamente límpida e preparada imediatamente antes do seu emprego.

Nota

É indispensável verificar o poder redutor do cloreto estano: dissolver 0,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 2 ml de ácido clorídrico concentrado puro ($d = 1,18$) e perfazer a 50 ml com água. Juntar em seguida 5 g de sal de Seignette pro-análise (tartarato duplo de sódio e potássio), e depois uma quantidade suficiente de bicarbonato de sódio pro-análise para que a solução fique alcalina ao papel tornesol.

Titular com uma solução de iodo 0,1N em presença duma solução de amido como indicador.

Um ml da solução de iodo 0,1N corresponde a 0,01128 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pelo menos 80 % do estanho total presente na solução assim preparada deve encontrar-se na forma bivalente. Assim, para a titulação, devem-se utilizar pelo menos 35 ml de solução de iodo 0,1N.

- 4.12. Acido sulfúrico ($d = 1,84$).
- 4.13. Acido clorídrico diluído 1:1 em volume.
- 4.14. Acido acético: 96-100 %.
- 4.15. Acido sulfúrico: solução contendo cerca de 30 % de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{P/V})$.
- 4.16. Sulfato ferroso: ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em cristais.
- 4.17. Solução titulada de ácido sulfúrico 0,1N.
- 4.18. Alcool octílico (octanol).
- 4.19. Solução saturada de carbonato de potássio.
- 4.20. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio 0,1N, isento de carbonatos.
- 4.21. Solução saturada de hidróxido de bário.
- 4.22. Solução de carbonato de sódio a 10 % (P/V).
- 4.23. Ácido clorídrico 2N.
- 4.24. Solução titulada de ácido clorídrico 0,1N.
- 4.25. Solução de urease.
Por em suspensão 0,5 g de urease activa em 100 ml de água destilada. Por meio de ácido clorídrico 0,1N (4.24) ajustar o pH a 5,4 medido com o medidor de pH.
- 4.26. Xantidrol.
Solução a 5 % em etanol ou em metanol (4.31) (não utilizar produtos que dêem origem a uma grande quantidade de insolúvel). A solução conserva-se três meses em frasco bem rolhado ao abrigo da luz.
- 4.27. Catalisador.
Óxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por dosagem ou uma quantidade equivalente de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 0,95 a 1,25 g por dosagem.
- 4.28. Pedra-pomes granulados, lavada com ácido clorídrico e calcinada.
- 4.29. Soluções de indicadores.
- 4.29.1. Indicador misto.
Solução A: dissolver 1 g de vermelho de metilo em 37 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1N e perfazer a 1 l com água.
Solução B: dissolver 1 g de azul de metileno em água e completar a 1 l.

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

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

4.29.2. Solução de indicador de vermelho de metilo.

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

4.30. Papéis indicadores

Tornesol, azul de bromotimol (ou outros papeis sensíveis ao pH de 6 a 8).

4.31. Etanol ou metanol: solução a 95 %.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Aparelho de destilação.

Ver método 2.1.

5.2. Aparelho para a determinação do azoto amoniacal de acordo com a técnica analítica (7.2.5.3) (ver figura 6).

O aparelho é constituído por um recipiente esmerilado de forma especial, provido de um colo lateral obturável, dum tubo de ligação com ampola de segurança e de um tubo perpendicular que serve para a introdução de ar. Os tubos podem ser ligados ao recipiente por meio de uma simples rolha de borracha perfurada. É importante dar uma forma especial à parte terminal dos tubos de entrada de ar, devendo as bolhas gasosas ser perfeitamente distribuídas nas soluções contidas no primeiro recipiente de absorção. O melhor dispositivo é constituído por pequenas peças em forma de crivo com diâmetro exterior de 20 mm, providas na extremidade de 6 aberturas de 1 mm de diâmetro.

5.3. Aparelho para a dosagem de azoto ureico segundo a técnica da urease (7.2.6.1).

É formado por um Erlenmeyer de 300 ml, provido de um funil com torneira e um pequeno recipiente de absorção (ver figura 7).

5.4. Agitador mecanico rotativo regulado para 35-40 rotações por minuto.

5.5. Medidor de pH.

5.6. Estufa regulável.

5.7. Material de vidro:

- pipetas de precisão de 2, 5, 10, 20, 25, 50, e 100 ml;
- balões Kjeldahl de colo longo de 300 e 500 ml;
- balões graduados de 100, 250, 500 e 1000 ml;
- cadinhos filtrantes de vidro: diâmetro dos poros de 5 a 15 μ ;
- almofarizes.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA ANALÍTICA

7.1. Azoto total solúvel e insolúvel

7.1.1. *Na ausência de nitrato*

7.1.1.1. Ataque

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma quantidade de amostra contendo no máximo 100 mg de azoto. Introduzi-la no balão do aparelho de destilação (5.1). Juntar 10 a 15 g de sulfato de potássio (4.1), o catalisador (4.27) e alguns granulos de pedra-pomes (4.28). Adicionar em seguida 50 ml de ácido sulfúrico diluído (4.7) e agitar com cuidado. Aquecer de início moderadamente, agitando de vez em quando até que se deixe de formar espuma. Aquecer em seguida de forma a obter uma ebulição regular do líquido e mantê-la durante uma hora após a solução se ter tornado límpida, evitando a aderência de matéria orgânica às paredes do balão. Deixar arrefecer. Juntar cuidadosamente, agitando, cerca de 350 ml de água. Agitar de novo de modo que a dissolução seja o mais completa possível. Deixar arrefecer e ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1).

7.1.1.2. Destilação do amoníaco

Com o auxílio de uma pipeta de precisão, colocar no recipiente de recolha do destilado (5.1), 50 ml de uma solução titulada de ácido sulfúrico 0,2N (4.8). Adicionar o indicador (4.29.1 ou 4.29.2). Prestar atenção a que a extremidade do refrigerante se encontre pelo menos 1 cm abaixo do nível de solução. Tomando as precauções necessárias para evitar qualquer perda de amoníaco, deitar cuidadosamente no balão de destilação uma quantidade de hidróxido de sódio (4.9) suficiente para alcalinizar fortemente o líquido (em geral bastam 120 ml; pode ser efectuado um controlo juntando algumas gotas de fenolftaleína. No fim da destilação a solução deve manter-se ainda nitidamente alcalina). Regular o aquecimento do balão de modo a destilar cerca de 150 ml em meia hora. Verificar com papel de tornesol (4.30) se a destilação está completa. Caso contrário, destilar ainda 50 ml e repetir o controlo até que o destilado suplementar dê uma reacção neutra ao papel de tornesol (4.30). Baixar então o recipiente de recolha, destilar ainda alguns minutos e lavar a extremidade do refrigerante. Titular o excesso de ácido com uma solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N (4.10) até viragem do indicador.

7.1.1.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e torná-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.1.1.4. Expressão do resultado

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a. = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N, utilizados para o ensaio em branco, efectuado pipetando para o recipiente de recolha (5.1) os mesmos 50 ml de solução titulada de ácido sulfúrico 0,2N (4.8);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados para a análise;

M = massa da toma de ensaio, em g.

7.1.2. *Na presença de nitratos*

7.1.2.1. Toma de ensaio

Pesar, com uma aproximação de 1 mg, uma quantidade de amostra que não contenha mais de 40 mg de azoto nítrico.

7.1.2.2. Redução dos nitratos

Diluir a toma de ensaio num pequeno almofariz com 50 ml de água. Transferir com um mínimo de água destilada para um balão de Kjeldahl de 500 ml. Adicionar 5 g de ferro reduzido (4.2) e 50 ml de solução de cloreto estanoso (4.11). Agitar e deixar em repouso meia hora. Durante o período de repouso agitar de novo após dez e vinte minutos.

7.1.2.3. Ataque Kjeldahl

Juntar 30 ml de ácido sulfúrico (4.12), 5 g de sulfato de potássio (4.1), a quantidade prescrita de catalisador (4.27) e alguns grãos de pedra-pomes (4.28). Aquecer suavemente o balão inclinado. Aumentar lentamente o aquecimento agitando com frequência para pôr em suspensão o depósito eventual: o líquido escurece e a seguir torna-se mais claro com a formação de uma suspensão amarelo-esverdeada de sulfato de ferro anidro. Continuar o aquecimento durante uma hora após a obtenção de uma solução límpida, mantendo uma ligeira fervura. Deixar arrefecer. Adicionar com precaução um pouco de água e juntar pouco a pouco 100 ml de água. Agitar e transferir o conteúdo do balão para o balão graduado de 500 ml. Passar o balão por água destilada várias vezes. Perfazer o volume com água. Homogeneizar. Filtrar através de filtro seco para um recipiente seco.

7.1.2.4. Análise da solução

Com uma pipeta de precisão, transferir para o balão do aparelho de destilação (5.1), uma toma de ensaio contendo no máximo 100 mg de azoto. Diluir a cerca de 350 ml com água destilada, juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28), ligar o balão ao aparelho de destilar e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.1.2.5. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.1.2.6. Expressão do resultado

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizada para o ensaio em branco, efectuado pipetando igualmente para o recipiente de recolha do aparelho (5.1) 50 ml da solução titulada do ácido sulfúrico 0,2 N (4.8);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 N utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada no ponto 7.1.2.4.

7.2. Formas de azoto solúvel**7.2.1. Preparação da solução a analisar**

Pesar com a aproximação de 0,001 g, 10 g da amostra e introduzi-los num balão graduado de 500 ml.

7.2.1.1. Caso dos adubos sem azoto cianamídico

Deitar no balão 50 ml de água e em seguida 20 ml de ácido clorídrico diluído (4.13). Agitar e deixar repousar até à paragem do eventual desenvolvimento de dióxido de carbono. Juntar em seguida 400 ml de água e agitar durante meia hora por meio do agitador mecânico rotativo (5.4). Perfazer o volume com água, homogeneizar e filtrar através de filtro seco, para recipiente seco.

7.2.1.2. Caso dos adubos contendo azoto cianamídico

Introduzir no balão 400 ml de água e algumas gotas de vermelho de metilo (4.29.2). Se necessário, adicionar a solução por meio de ácido acético (4.14). Adicionar 15 ml de ácido acético (4.14), agitar com o agitador rotativo durante duas horas (5.4). Se for necessário reacidificar a solução, durante a operação, por meio de ácido acético (4.14). Perfazer o volume com água, homogeneizar, filtrar imediatamente através de filtro seco, para um recipiente seco e proceder sem demora à dosagem do azoto cianamídico.

Nos dois casos, dosear as diferentes formas solúveis de azoto, no próprio dia da preparação da solução, começando pelo azoto cianamídico e azoto ureico, se estiverem presentes.

7.2.2. Azoto solúvel total

7.2.2.1. Na ausência de nitratos

Pipetar para um balão Kjeldahl de 300 ml, uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) contendo no máximo 100 mg de azoto. Juntar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.27) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer de início moderadamente para começar o ataque e em seguida mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grãos de pedra-pomes (4.28). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a dosagem como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.2.2.2. Na presença de nitratos

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar num Erlenmeyer de 500 ml uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais que 40 mg de azoto nítrico. Nesta fase da análise a quantidade total de azoto não tem importância. Juntar 10 ml de ácido sulfúrico a 30 % (4.15), 5 g de ferro reduzido (4.2) e cobrir imediatamente o Erlenmeyer com um vidro de relógio. Aquecer ligeiramente até que a reacção se torne viva mas não tumultuosa. Neste momento suspender o aquecimento e deixar em repouso pelo menos três horas à temperatura ambiente. Transferir quantitativamente o líquido para o balão graduado de 250 ml, utilizando água e sem ter em conta o ferro não dissolvido. Perfazer com água. Homogeneizar cuidadosamente. Com uma pipeta de precisão colocar num balão de Kjeldahl de 300 ml uma alíquota que contenha no máximo 100 mg de azoto. Adicionar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.12), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.27) e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer ao princípio moderadamente para começar o ataque e em seguida mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento transferir quantitativamente a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Ligar o balão ao aparelho de destilar (5.1) e prosseguir a determinação como descrito no ponto 7.1.1.2.

7.2.2.3. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.2.4. Expressão do resultado

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados no ensaio em branco, efectuado colocando igualmente no recipiente de recolha do aparelho (5.1), 50 ml da solução titulada de ácido sulfúrico 0,2N (4.8);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados na análise;

M = massa da amostra, expressa em gramas, presente na parte alíquota tomada nos pontos 7.2.2.1 ou 7.2.2.2.

7.2.3. *Azoto total solúvel com excepção do azoto nítrico presente*

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar num balaço Kjeldahl de 300 ml uma toma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais de 50 mg de azoto a dosear. Diluir a 100 ml com água, juntar 5 g de sulfato e alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Aquecer moderadamente e aumentar em seguida o aquecimento até ao aparecimento de fumos brancos. Prosseguir o ataque durante 15 minutos. Parar o aquecimento, introduzir o óxido de cobre (4.27) como catalisador e manter ainda os fumos brancos durante dez a quinze minutos. Após arrefecimento transferir quantitativamente o conteúdo do balão Kjeldahl para o balão de destilação do aparelho (5.1). Diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.28). Ligar o balão ao aparelho de destilação e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2.

7.2.3.1. *Ensaio em branco*

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.3.2. *Expressão do resultado*

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados no ensaio em branco, efectuado colocando igualmente no recipiente de recolha do aparelho (5.1), 50 ml da solução titulada de ácido sulfúrico 0,2N (4.8);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em gramas, presente na alíquota tomada para a dosagem.

7.2.4. *Azoto nítrico*

7.2.4.1. *Na ausência de cianamida cálcica*

É obtido por diferença entre os resultados obtidos nos pontos 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e/ou entre o resultado obtido no ponto 7.2.2.4 e a soma dos resultados obtidos nos pontos 7.2.5.2 ou 7.2.5.5 e 7.2.6.3 ou 7.2.6.5 ou 7.2.6.6.

7.2.4.2. *Na presença de cianamida cálcica*

É obtido por diferença entre os resultados obtidos nos pontos 7.2.2.4 e 7.2.3.2 assim como entre o resultado obtido no ponto 7.2.2.4 e a soma dos resultados obtidos nos pontos 7.2.5.2 ou 7.2.5.5 e 7.2.6.3 ou 7.2.6.5 ou 7.2.6.6.

7.2.5. *Azoto amoniacal*

7.2.5.1. *Em presença unicamente de azoto amoniacal e amoniacal mais nítrico*

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar no balão do aparelho de destilar (5.1) uma toma alíquota do filtrado (7.2.1.1) que contenha no máximo 100 mg de azoto amoniacal. Adicionar água até obter um volume total de aproximadamente 350 ml e alguns grãos de pedra-pomes (4.28) para facilitar a ebulição. Ligar o balão ao aparelho de destilação, adicionar 20 ml de hidróxido de sódio (4.9) e destilar como descrito no ponto 7.1.1.2.

7.2.5.2. *Expressão do resultado*

$$\% N \text{ amoniacal} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados no ensaio em branco, efectuado pipetando igualmente para o recipiente de recolha do aparelho (5.1), 50 ml da solução de ácido sulfúrico 0,2N (4.8).

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N utilizados para a análise.

M = massa da amostra, expressa em gramas, presente na alíquota tomada para a análise.

7.2.5.3. Em presença de azoto ureico ou cianamídico

Por meio de uma pipeta de precisão, colocar no frasco seco do aparelho (5.2) uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) contendo no máximo 20 mg de azoto amoniacal. Montar em seguida o aparelho. Utilizando uma pipeta de precisão colocar no Erlenmeyer de recolha de 300 ml, 50 ml de uma solução no Erlenmeyer de recolha de 300 ml, 50 ml de uma solução titulada de ácido sulfúrico 0,1 N (4.17) e água destilada suficiente para que o nível do líquido fique a cerca de 5 cm acima da abertura do tubo de entrada. Introduzir pelo colo lateral do recipiente de produção, água destilada de maneira a levar o volume a cerca de 50 ml. Agitar. Para evitar a formação de espuma incómoda aquando da introdução da corrente gasosa, juntar algumas gotas de álcool octílico (4.18).

Alcalinizar por fim, por meio de 50 ml de solução saturada de carbonato de potássio (4.19) e começar imediatamente a expulsar da suspensão fria o amoníaco assim libertado. A corrente de ar intensa necessária para esse efeito (caudal de aproximadamente 3 l/minuto) é purificada previamente por passagem através de frascos de lavagem que contêm ácido sulfúrico diluído e hidróxido de sódio diluído. Em vez de utilizar ar sob pressão, pode operar-se igualmente por meio de vazio (trompa de água), na condição de efectuar uma ligação suficientemente estanque do recipiente de recolha do amoníaco ao tubo de introdução. A eliminação do amoníaco é geralmente completada em três horas. E no entanto útil confirmá-lo, mudando o recipiente de recolha. Terminada a operação, separar o recipiente de recolha do aparelho, lavar a extremidade do tubo de chegada e as paredes do recipiente com um pouco de água destilada. Titular o excesso de ácido por meio de uma solução titulada de hidróxido de sódio 0,1N (4.20) até viragem a cinzento do indicador (4.29.1).

7.2.5.4. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.5.5. Expressão do resultado

$$\% \text{ N amoniacal} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1N utilizados no ensaio em branco, efectuado pipetando igualmente para o Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.2), 50 ml da solução titulada de ácido sulfúrico 0,1N (4.17);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1N utilizados na análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

7.2.6. Azoto ureico

7.2.6.1. Método da urease

Com uma pipeta de precisão, colocar num balão graduado de 500 ml, uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais de 250 mg de azoto ureico. Para precipitar os fosfatos adicionar a solução saturada de hidróxido de bário (4.21) até que uma nova adição não produza

mais precipitado após deposição do precipitado precedente. Eliminar em seguida eventualmente o excesso de iões bário (e dos iões cálcio eventualmente dissolvidos) por meio da solução a 10 % de carbonato de sódio (4.22).

Deixar depositar o precipitado e verificar se a precipitação foi total. Perfazer o volume, homogeneizar e filtrar com filtro de pregas. Com uma pipeta de precisão tomar 50 ml de filtrado e colocá-los no Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.3). Acidificar com ácido clorídrico 2N (4.23) até pH 3,0 medido no medidor de pH (5.5). Levar em seguida o pH a 5,4 por meio de hidróxido de sódio 0,1N (4.20).

Para evitar perdas de amoníaco durante a decomposição pela urease, tapar o Erlenmeyer com uma rolha munida de um funil com torneira e de um pequeno borbulhador contendo exactamente 2 ml de uma solução titulada de ácido clorídrico 0,1N (4.24). Introduzir pelo funil com torneira 20 ml de solução de urease (4.25) e deixar em repouso durante uma hora a 20-25°. Por meio de uma pipeta de precisão introduzir então 25 ml da solução titulada de ácido clorídrico 0,1N (4.24) no funil com torneira, deixar cair na solução e lavar em seguida com um pouco de água. Transferir também quantitativamente o conteúdo do recipiente protector para a solução contida no Erlenmeyer. Titular em retorno o excesso de ácido por meio da solução titulada de hidróxido de sódio 0,1N (4.20) até à obtenção de um pH de 5,4 medido no medidor de pH (5.5).

7.2.6.2. Ensaio em branco

Ver ponto 7.1.1.3.

7.2.6.3. Expressão do resultado

$$\% \text{ N (ureico)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 N utilizados no ensaio em branco, efectuado exactamente nas mesmas condições que a análise;

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1N utilizados na análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

Observações

1. Após precipitação pelas soluções de hidróxido de bário e de carbonato de sódio, perfazer o volume, filtrar e neutralizar o mais rapidamente possível.
2. O controlo da titulação pode igualmente efectuar-se por meio do indicador (4.29.2) mas o ponto de viragem é então mais difícil de observar.

7.2.6.4. Método gravimétrico pelo xantidrol

Por meio de uma pipeta de precisão colocar num copo de 250 ml uma alíquota do filtrado (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) que não contenha mais de 20 mg de ureia. Juntar 40 ml de ácido acético (4.14). Agitar com uma vareta de vidro durante um minuto. Deixar o eventual precipitado depositar-se durante cinco minutos. Filtrar com filtro liso para um copo de 10 ml, lavar com alguns ml de ácido acético (4.14), adicionar ao filtrado gota a gota, 10 ml de xantidrol (4.26), agitando continuamente com uma vareta de vidro. Deixar repousar até aparecer o precipitado; neste momento agitar de novo durante um a dois minutos. Deixar repousar uma hora e meia. Filtrar sobre cadinho filtrante de vidro previamente seco e tarado, exercendo uma ligeira pressão; lavar três vezes com 5 ml de etanol (4.31) sem procurar eliminar todo o ácido acético. Levar à estufa uma hora e mantê-la a 130° C (não ultrapassar 145° C). Deixar arrefecer num exsiccador e pesar.

7.2.6.5. Expressão dos resultados

$$\% \text{ N ureico} + \text{biureto} = \frac{6,67 \times m}{M}$$

em que

m = massa do precipitado obtido em g;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para análise.

Efectuar as correcções do ensaio em branco. O biureto pode em geral ser associado ao azoto sem grande erro, sendo o seu teor reduzido em valor absoluto nos adubos compostos.

7.2.6.6. Método por diferença

O azoto ureico pode igualmente ser calculado segundo o quadro seguinte:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N cianamídico	N ureico
1	ausente	presente	presente	$(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)$
2	presente	presente	presente	$(7.2.3.2) - (7.2.5.5 + 7.2.7)$
3	ausente	presente	ausente	$(7.2.2.4) - (7.2.5.5)$
4	presente	presente	ausente	$(7.2.3.2) - (7.2.5.5)$

7.2.7. Azoto cianamídico

Tomar uma alíquota do filtrado (7.2.1.2) contendo 10 a 30 mg de azoto cianamídico e introduzi-la num copo de 250 ml. Prosseguir a análise segundo o método 2.4.

8. VERIFICAÇÃO DOS RESULTADOS

8.1. Em certos casos pode encontrar-se uma diferença entre o azoto total obtido directamente sobre uma toma de amostra (7.1) e o azoto total solúvel (7.2.2). De qualquer modo, esta diferença não pode exceder 0,5 %. Caso contrário, o adubo contém formas de azoto insolúvel não incluídas na lista da Directiva 76/116/CEE.

8.2. Previamente a qualquer análise, controlar o bom funcionamento dos aparelhos e a execução correcta das técnicas, utilizando uma solução padrão que contenha as diferentes formas de azoto em proporções próximas das da toma de ensaio. Esta solução padrão é preparada a partir de soluções tituladas de tiocianato de potássio (4.3), de nitrato de potássio (4.6), de sulfato de amónio (4.3) e de ureia (4.6).

Aparelho para a determinação do azoto amoniacal (7.2.5.3)

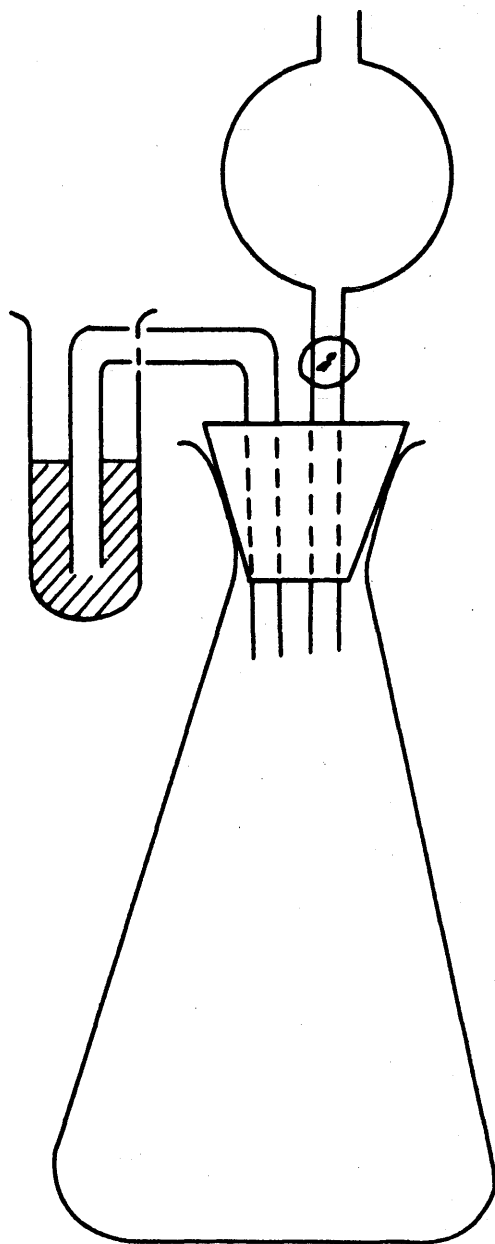


Figura 7

Aparelho para a determinação do azoto ureico
(7.2.6.1)

Método 2.6.2

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DAS DIFERENTES FORMAS DE AZOTO EM PRESENÇA UMAS
DAS OUTRAS NOS ADUBOS QUE SÓ CONTÊM AZOTO SOB AS FORMAS NÍTRICA,
AMONIAL E UREICA**

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método simplificado para a determinação das diferentes formas de azoto nos adubos que o contenham apenas sob as formas amoniacal, nítrica e ureica.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os adubos previstos na Directiva 76/116/CEE que contenham azoto exclusivamente nas formas nítrica, amoniacal e ureica.

3. FUNDAMENTO

A partir de uma mesma solução da amostra, determina-se sobre diferentes alíquotas:

3.1. Azoto total:**3.1.1. Na ausência de nitratos pelo método Kjeldahl directamente;****3.1.2. Na presença de nitratos pelo método Kjeldahl, sobre uma alíquota proveniente da solução após redução segundo Ulsch, sendo o amoníaco doseado nos dois casos como descrito no método 2.1.****3.2. Azoto total solúvel, com excepção do azoto nítrico, pelo método Kjeldahl, após eliminação em meio ácido do azoto nítrico, por meio do sulfato ferroso, sendo o amoníaco doseado como descrito no método 2.1;****3.3. Azoto nítrico por diferença entre os pontos 3.1.2 e 3.2 e/ou entre o azoto total solúvel (3.1.2) e a soma do azoto amoniacal e ureico (3.4 + 3.5);****3.4. Azoto amoniacal por deslocamento a frio em meio eventualmente alcalino; o amoníaco é recolhido num volume conhecido de uma solução titulada de ácido sulfúrico e determinado pelo método 2.1;****3.5. Azoto ureico;**

quer:

3.5.1. Por transformação por meio da urease em amoníaco que se titula com uma solução titulada de ácido clorídrico;**3.5.2. Por gravimetria com o xantidrol; o biureto coprecipitado pode ser associado ao azoto ureico sem grande erro, sendo o seu teor geralmente baixo em valor absoluto nos adubos compostos;**

quer:

3.5.3. Por diferença, conforme o quadro seguinte.

Caso	N nítrico	N amoniacal	N ureico
1	ausente	presente	(3.1.1) - (3.4)
2	presente	presente	(3.2) - (3.4)

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Sulfato de potássio pro-análise.

4.2. Ferro pro-análise, reduzido pelo hidrogénio (a quantidade prescrita de ferro deve poder reduzir pelo menos 50 mg de azoto nítrico).

4.3. Nitrato de potássio pro-análise.

4.4. Sulfato de amónio pro-análise.

4.5. Ureia pro-análise.

4.6. Solução titulada de ácido sulfúrico 0,2 N

4.7. Solução concentrada de hidróxido de sódio.

Solução aquosa a aproximadamente 30 % (P/V) de NaOH, isenta de amoníaco,

4.8. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2N, isenta de carbonatos.

4.9. Ácido sulfúrico ($d = 1,84$).

4.10. Ácido clorídrico diluído (1: 1 em volume).

4.11. Ácido acético 96-100 %.

4.12. Ácido sulfúrico.

Solução contendo aproximadamente 30 % (P/V), isenta de amoníaco.

4.13. Sulfato ferroso em cristais ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

4.14. Solução titulada de ácido sulfúrico 0,1N.

4.15. Álcool octílico (octanol).

4.16. Solução saturada de carbonato de potássio.

4.17. Solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1N.

4.18. Solução saturada de hidróxido de bário.

4.19. Solução de carbonato de sódio a 10 % (P/V).

4.20. Ácido clorídrico 2N.

4.21. Solução titulada de ácido clorídrico 0,1N.

4.22. Solução de urease.

Dissolver 0,5 mg de urease activa em 100 ml de água destilada. Ajustar o pH a 5,4 utilizando ácido clorídrico 0,1N (4.21); utilizar o mediador de pH (5;5).

4.23. Xantidrol.

Solução a 5 % em etanol ou metanol (4.28) (não utilizar produtos que dêem uma forte proporção de insolúvel). A solução conserva-se três meses em frasco bem rolhado e ao abrigo da luz.

4.24. Catalisador.

Óxido de cobre (CuO): 0,3 a 0,4 g por amostra ou uma quantidade equivalente de sulfato de cobre $5\text{H}_2\text{O}$, de 0,95 a 1,25 g por amostra.

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

4.26. Soluções de indicadores.

4.26.1. Indicador misto.

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

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

Misturar um volume da solução A com dois volumes da solução B. Este indicador é violeta em solução ácida, cinzento em solução neutra e verde em solução alcalina. Utilizar 0,5 ml desta solução de indicador (10 gotas).

4.26.2. Solução de indicador de vermelho de metilo.

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

4.27. Papéis indicadores.

Tornesol, azul de bromotimol (ou outros papeis sensíveis ao pH de 6 a 8).

4.28. Etanol ou metanol: solução a 95°.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Aparelho de destilação (ver método 2.1).

5.2. Aparelho para a determinação do azoto amoniacal segundo a técnica analítica (7.5.1).

Ver o método 2.6.1 e a figura 6.

5.3. Aparelho para a determinação do azoto ureico segundo a técnica da urease (7.6.1).

Ver o método 2.6.1 e a figura 7.

5.4. Agitador rotativo de 35 a 40 rotações por minuto.

5.5. Medidor de pH.

5.6. Material de vidro:

- pipetas de precisão de 2, 5, 10, 20, 25, 50, e 100 ml;
- balões de Kjelbahl de colo longo de 300 e 500 ml;
- balões graduados de 100, 250, 500 e 1 000 ml;
- cadinhos filtrantes de vidro: diâmetro dos poros 5 a 15 μm ;
- almofarizes.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA**7.1. Preparação da solução a analisar**

Pesar, com a aproximação de 1 mg, 10 g da amostra e introduzi-los num balão graduado de 500 ml. Adicionar no balão 50 ml de água e depois 20 ml de ácido clorídrico diluído (4.10). Agitar e deixar repousar até terminar a eventual libertação de dióxido de carbono. Adicionar em seguida 400 ml de água e agitar durante meia hora por meio do agitador (5.4). Perfazer o volume com água, homogeneizar e filtrar através de filtro seco, para um recipiente seco.

7.2. Azoto total**7.2.1. Na ausência de nitratos**

Pipetar para um balão de Kjeldahl de 300 ml, uma alíquota do filtrado (7.1.), contendo no máximo 100 mg de azoto. Adicionar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Aquecer moderadamente para iniciar o ataque e depois mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado, e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.25). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2 do método 2.6.1.

7.2.2. Na presença de nitratos

Pipetar para um Erlenmeyer de 500 ml uma toma alíquota do filtrado (7.1) que não contenha mais de 40 mg de azoto nítrico. Nesta fase da análise, a quantidade total de azoto não tem importância. Juntar 10 ml de ácido sulfúrico a 30 % (4.12), 5 g de ferro reduzido (4.2) e cobrir imediatamente o Erlenmeyer com um vidro de relógio. Aquecer ligeiramente até que a reacção se torne viva mas não tumultuosa. Neste momento parar o aquecimento e deixar repousar pelo menos três horas à temperatura ambiente. Transferir quantitativamente o líquido para um balão graduado de 250 ml, sem ter em conta o ferro não dissolvido. Perfazer o volume com água. Homogeneizar cuidadosamente.

Pipetar para um balão de Kjeldahl de 300 ml, uma alíquota do filtrado (7.1), contendo no máximo 100 mg de azoto. Adicionar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9), 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.24) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Aquecer moderadamente para iniciar o ataque e depois mais energicamente até que o líquido se torne incolor ou ligeiramente esverdeado, e que apareçam nitidamente os fumos brancos. Após arrefecimento, transferir quantitativamente a solução para o balão de destilação, diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.25). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a dosagem como descrita no ponto 7.1.1.2 do método 2.6.1.

7.2.3. Ensaíos em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.2.4. Expressão do resultado

$$N \text{ total } \% = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 N (4.6) utilizados no ensaio em branco efectuado usando igualmente 50 ml da solução titulada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.6);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 N (4.8) utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada nos pontos 7.2.1 ou 7.2.2.

7.3. Azoto total com excepção do azoto nítrico**7.3.1. *Análise***

Pipetar para um balão de Kjeldahl, de 300 ml, uma alíquota do filtrado (7.1) não contendo mais de 50 mg de azoto a dosear. Diluir a 100 ml com água, adicionar 5 g de sulfato ferroso (4.13), 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.9) e algumas esferas de vidro para regularizar a ebulição. Aquecer de início moderadamente e em seguida aumentar o aquecimento até ao aparecimento de fumos brancos. Prosseguir o ataque durante dez a quinze minutos. Parar o aquecimento, introduzir 0,4 g de óxido de cobre ou 1,25 g de sulfato de cobre (4.24). Aquecer de novo e manter a fumos brancos dez a quinze minutos. Após arrefecimento transferir quantitativamente o conteúdo do balão Kjeldahl para o balão de destilação do aparelho (5.1). Diluir a cerca de 500 ml com água e juntar alguns grânulos de pedra-pomes (4.25). Ligar o balão ao aparelho de destilação (5.1) e prosseguir a determinação como descrita no ponto 7.1.1.2 do método 2.6.1.

7.3.2. *Ensaio em branco*

Ver ponto 7.2.3.

7.3.3. *Expressão dos resultados*

$$\text{N total menos o nítrico} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 N (4.8) utilizados no ensaio em branco, efectuado pipetando igualmente para o recipiente do aparelho (5.1) 50 ml da solução titulada de ácido sulfúrico 0,2 N (4.6);

A = ml solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,2 N (4.8) utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada no parágrafo 7.3.1.

7.4. Azoto nítrico

E obtido por diferença entre os resultados:

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3),$$

ou

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3),$$

ou

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6).$$

7.5. Azoto amoniacal**7.5.1. *Análise***

Pipetar para o frasco seco do aparelho (5.2), uma alíquota do filtrado (7.1) contendo no máximo 20 mg de azoto amoniacal. Montar em seguida o aparelho. Pipetar para um Erlenmeyer de 300 ml exactamente 50 ml de uma solução titulada de ácido sulfúrico 0,1 N (4.14), a quantidade prevista do indicador 4.26.1 ou 4.26.2 e água destilada suficiente para que o nível do líquido se situe a cerca de 5 cm acima da abertura do tubo de entrada. Introduzir água pelo colo lateral do recipiente de reacção, para levar o volume a aproximadamente 50 ml. Para evitar a formação de espuma aquando da introdução da corrente gasosa, juntar algumas gotas de álcool octílico (4.15). Alcalinizar por fim com 50 ml de solução saturada de carbonato de potássio (4.16) e começar imediatamente a expulsar da suspensão fria o amoníaco assim libertado. A corrente

intensa de ar necessária (caudal de cerca de 3 l por minuto) é purificada previamente por passagem em frascos de lavagem contendo ácido sulfúrico diluído e hidróxido de sódio diluído. Em vez de utilizar ar sob pressão pode-se igualmente operar por meio de vazio, desde que as ligações do aparelho sejam estanques. A eliminação do amoníaco está geralmente completada ao fim de três horas. E no entanto útil confirmá-lo mudando o Erlenmeyer. Terminada a operação, separar o Erlenmeyer do aparelho, lavar a extremidade do tubo de chegada e as paredes do Erlenmeyer com um pouco de água destilada e titular o excesso de ácido por meio de uma solução titulada de hidróxido de sódio 0,1 N (4.17).

7.5.2. *Ensaio em branco*

Ver ponto 7.2.3.

7.5.3. *Expressão dos resultados*

$$N \% (\text{amoniaco}) = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 N (4.17) utilizados no ensaio em branco efectuado pipetando igualmente para o Erlenmeyer de 300 ml (5.2) 50 ml da solução titulada de ácido sulfúrico 0,1 N (4.14);

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 N (4.17) utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

7.6. *Azoto ureico*

7.6.1. *Método da urease*

Pipetar para um balão graduado de 500 ml, uma alíquota do filtrado (7.1), que não contenha mais de 250 mg de azoto ureico. Para precipitar os fosfatos, adicionar uma quantidade conveniente de solução saturada de hidróxido de bário (4.18), até que uma nova adição não produza mais precipitado. Eliminar em seguida o excesso de iões bário (e dos iões cálcio eventualmente dissolvidos) por meio de solução a 10 % de carbonato de sódio (4.19). Deixar depositar e verificar se a precipitação foi total. Perfazer o volume, homogeneizar e filtrar através de filtro de pregas. Pipetar 50 ml do filtrado para o Erlenmeyer de 300 ml do aparelho (5.3). Acidificar com ácido clorídrico 2 N (4.20) até um pH de 3,0 dado pelo medidor de pH. Levar em seguida o pH a 5,4 com hidróxido de sódio 0,1 N (4.17). Para evitar as perdas de amoníaco quando da hidrólise pela urease, tapar o Erlenmeyer com uma rolha provida de um funil com torneira e do pequeno recipiente protector contendo exactamente 2 ml de uma solução titulada de ácido clorídrico 0,1N (4.21). Introduzir pelo funil com torneira 20 ml de solução de urease (4.22) e deixar repousar durante uma hora a 20° C. Pipetar 25 ml de solução titulada de ácido clorídrico 0,1N (4.21) para o funil com torneira, deixar cair sobre a solução e lavar com um pouco de água. Transferir quantitativamente o conteúdo do recipiente protector para o Erlenmeyer. Titular em retorno o excesso de ácido por meio de uma solução titulada de hidróxido de sódio 0,1N (4.17) até à obtenção de um pH de 5,4 dado pelo medidor de pH.

Observações

1. Após precipitação pelas soluções de hidróxido de bário e de carbonato de sódio, perfazer o volume, filtrar e neutralizar, o mais rapidamente possível.
2. A titulação pode igualmente efectuar-se usando o indicador (4.26), mas o ponto de viragem é então mais difícil de observar.

7.6.2. *Ensaio em branco*

Ver ponto 7.2.3.

7.6.3. *Expressão dos resultados*

$$N \text{ ureico } \% = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

em que

a = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1N (4.17) utilizados no ensaio em branco, efectuado exactamente nas mesmas condições que a análise;

A = ml de solução titulada de hidróxido de sódio ou de potássio 0,1 N (4.17) utilizados para a análise;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

7.6.4. *Método gravimétrico pelo xantidrol*

Pipetar, para um copo de 100 ml, uma alíquota do filtrado (7.1), não contendo mais de 20 mg de ureia. Adicionar 40 ml de ácido acético (4.11). Agitar com uma vareta de vidro durante um minuto. Deixar depositar o eventual precipitado durante cinco minutos. Filtrar, lavar com algumas gotas de ácido acético (4.11) e adicionar em seguida ao filtrado, gota a gota, 10 ml de xantidrol (4.23) agitando continuamente com uma vareta de vidro. Deixar repousar até à formação de precipitado. Agitar de novo durante um a dois minutos. Deixar repousar uma hora e meia. Filtrar através de cadinho filtrante de vidro, previamente seco e tarado, usando uma ligeira pressão; lavar três vezes com 5 ml de etanol (4.28) sem procurar eliminar todo o ácido acético. Levar à estufa uma hora e mantê-la a 130° C (não ultrapassar 145° C). Deixar arrefecer num exsiccador e pesar.

7.6.5. *Expressão dos resultados*

$$N \text{ ureico } \% = \frac{6,67 \times m}{M}$$

em que

m = massa do precipitado obtido, em g;

M = massa da amostra, expressa em g, presente na alíquota tomada para a análise.

Efectuar as correcções do ensaio em branco. O biureto pode em geral ser associado ao azoto ureico sem grande erro, sendo o seu teor fraco em valor absoluto nos adubos compostos.

7.6.6. *Método por diferença*

O azoto ureico pode igualmente ser calculado segundo o quadro seguinte:

Caso	N nítrico	N amoniacal	N ureico
1	ausente	presente	(7.2.4) - (7.5.3)
2	presente	presente	(7.3.3) - (7.5.3)

8. VERIFICAÇÃO DOS RESULTADOS

Antes de cada análise, controlar o bom funcionamento dos aparelhos e a execução correcta das técnicas, com uma solução padrão contendo as diferentes formas de azoto em proporções próximas da toma de ensaio. Esta solução padrão é preparada a partir de soluções tituladas de nitrato de potássio (4.3), de sulfato de amónio (4.4) e de ureia (4.5).

*Métodos 3***FÓSFORO***Métodos 3.1***EXTRACÇÕES***Método 3.1.1.***EXTRACÇÃO DO FÓSFORO NOS ÁCIDOS MINERAIS****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de extracção do fósforo solúvel nos ácidos minerais.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente aos adubos fosfatados que figuram no Anexo I da Directiva 76/116/CEE.

3. FUNDAMENTO

Extracção do fósforo do adubo por uma mistura de ácido nítrico e de ácido sulfúrico.

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Ácido sulfúrico ($d = 1,84$).**4.2. Ácido nítrico ($d = 1,40$).****5. APARELHOS E UTENSÍLIOS**

Aparelhagem corrente de laboratório.

5.1. Balão de Kjeldahl com capacidade de pelo menos 500 ml ou balão de 250 ml provido de um tubo de vidro formando refrigerante de refluxo.**5.2. Balão graduado de 500 ml.****6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA**

Ver método 1.

7. TÉCNICA**7.1. Toma de ensaio**

Pesar, com a aproximação de 0,001 g, 2,5 g da amostra preparada e introduzir esta toma de ensaio num balão de Kjeldahl (5.1).

7.2. Extracção

Adicionar 15 ml de água e agitar a fim de pôr a substancia em suspensão. Juntar 20 ml de ácido nítrico (4.2) e com cuidado 30 ml de ácido sulfúrico (4.1).

Uma vez terminada a forte reacção inicial, levar lentamente o conteúdo do balão a ebulição e mantê-lo a ferver durante trinta minutos. Deixar arrefecer e adicionar em seguida prudentemente e agitando, cerca de 150 ml de água. Levar novamente à ebulição durante quinze minutos.

Deixar arrefecer completamente e transferir o líquido quantitativamente para um balão graduado de 500 ml. Perfazer o volume, misturar e filtrar através de filtro de pregas seco, isento de fosfatos, rejeitando a primeira porção do filtrado.

7.3. Determinação

A dosagem do fósforo extraído será efectuada sobre uma alíquota da solução assim obtida pelo método 3.2.

*Método 3.1.2***EXTRACÇÃO DO FÓSFORO SOLÚVEL NO ÁCIDO FÓRMICO A 2 % (20 g/l)****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo fixar um método de extracção do fósforo solúvel em ácido fórmico a 2 % (20 g/l).

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente aos fosfatos naturais macios.

3. FUNDAMENTO

Para distinguir os fosfatos naturais duros dos fosfatos naturais macios, extracção do fósforo solúvel no ácido fórmico em condições determinadas.

4. REAGENTES**4.1. Ácido fórmico a 2 % (20 g/l).****Nota**

Diluir 82 ml de ácido fórmico (concentração 98 — 100 %, $d = 1,22$) a 5 l com água destilada ou desmineralizada.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Aparelhagem normal de laboratório.

5.1. Balão graduado de 500 ml (exemplo: balão de Stohmann).**5.2. Agitador rotativo regulado para a velocidade de 35 a 40 rotações por minuto.**

6. AMOSTRAGEM

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Toma de ensaio

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 5 g da amostra preparada e introduzir essa toma de ensaio num balão graduado de 500 ml seco (5.1).

7.2. Extracção

Adicionar o ácido fórmico a 2 % (4.1) à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, imprimindo simultaneamente à mão um movimento de rotação contínuo ao frasco, até cerca de 1 cm abaixo do traço e perfazer o volume. Tapar o frasco com uma rolha de borracha e agitar durante trinta minutos num agitador rotativo, mantendo a temperatura a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (5.2).

Filtrar através de filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente de vidro seco. Rejeitar a primeira porção do filtrado.

7.3. Determinação

Determinar o anidrido fosfórico numa alíquota do filtrado completamente límpido, segundo o método 3.2.

Método 3.1.3

EXTRACÇÃO DO FÓSFORO SOLÚVEL NO ÁCIDO CÍTRICO A 2 % (20 g/l)

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de extracção do fósforo solúvel no ácido cítrico a 2 % (20 g/l).

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente ao tipo «escórias de desfosforação» (Anexo I A da Directiva 76/116/CEE).

3. FUNDAMENTO

Extracção do fósforo do adubo por meio de ácido cítrico a 20 g/l em condições determinadas.

4. REAGENTE

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Solução de ácido cítrico a 2 % (20 g/l), preparada a partir de ácido cítrico puro, cristalizado não eflorescente ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O)

Nota

Verificar a concentração desta solução em ácido cítrico titulando 10 ml por meio de uma solução titulada de hidróxido de sódio 0,1N, utilizando a fenolftaleína como indicador.

Se a solução estiver exacta serão necessários 28,55 ml.

5. APARELHOS

- 5.1. Agitador rotativo regulado para a velocidade de 35 a 40 rotações por minuto.

6. AMOSTRAGEM

A análise realiza-se sobre o produto tal como se obtém, após mistura cuidadosa da amostra original a fim de assegurar a sua homogeneidade.

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Toma de ensaio

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma toma de ensaio de 5 g e introduzi-la num recipiente seco, frasco ou balão de colo suficientemente largo, duma capacidade de pelo menos 600 ml permitindo uma agitação completa.

7.2. Extracção

Juntar 500 ± 1 ml de solução de ácido cítrico à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Ao introduzir os primeiros ml de reagente, agitar vigorosamente à mão para evitar a formação de grumos e para evitar qualquer aderência da substância às paredes. Tapar o recipiente com uma rolha de borracha e pô-lo a agitar num agitador rotativo durante exactamente trinta minutos à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Filtrar imediatamente através de filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente de vidro seco e rejeitar os primeiros 20 ml do filtrado. Continuar a filtração até à obtenção duma quantidade de filtrado suficiente para a determinação do fósforo propriamente dita.

7.3. Determinação

A determinação do fósforo extraído será efectuada sobre uma alíquota da solução assim obtida, pelo método 3.2.

*Método 3.1.4***EXTRACÇÃO DO FÓSFORO SOLÚVEL NO CITRATO DE AMÓNIO NEUTRO**

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de extracção do fósforo solúvel no citrato de amónio neutro.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os adubos para os quais está prevista a solubilidade no citrato de amónio neutro (ver Anexo I da Directiva 76/116/CEE).

3. FUNDAMENTO

Extracção de fósforo à temperatura de 65°C por meio de uma solução de citrato de amónio neutro ($\text{pH} = 7,0$) em condições determinadas.

4. REAGENTE

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Solução neutra de citrato de amónio ($\text{pH} = 7,0$).

Esta solução deve conter 185 g de ácido cítrico cristalizado puro por litro, e deve ter um peso específico de 1,09 a 2°C e um pH de 7,0.

O reagente prepara-se da seguinte maneira:

Dissolver 370 g de ácido cítrico puro cristalizado ($C_6H_8O_7$, H_2O) em cerca de 1,5 l de água e levar à quase neutralidade por adição de 345 ml de solução de hidróxido de amónio (28 — 29 % de NH_3). Se a concentração de NH_3 for inferior a 28 % juntar uma maior quantidade correspondente ao hidróxido de amónio e diluir o ácido cítrico em menor quantidade de água para manter as proporções.

Arrefecer e neutralizar exactamente.

Mantendo os eléctrodos de um medidor de pH mergulhados na solução, juntar gota a gota, agitando continuamente (com um agitador mecânico), a solução com 28 — 29 % de NH_3 até obter um pH de 7,0 à temperatura de 20° C. Nesta altura, levar o volume a 2 l e controlar novamente o pH.

Conservar o reagente num recipiente fechado e controlar periodicamente o pH.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Copo de 2 l.

5.2. Medidor de pH.

5.3. Erlenmeyer de 200 ou 250 ml.

5.4. Balões graduados de 500 ml e um de 2 000 ml.

5.5. Banho-maria regulável por termostato, a 65° C, provido de um agitador conveniente (ver figura 8, por exemplo).

6. AMOSTRAGEM

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Toma de ensaio

Transferir 1 ou 3 g de adubo a analisar (ver Anexos I A e I B da Directiva 76/116/CEE) para um Erlenmeyer de 200 ou 250 ml contendo 100 ml da solução de citrato de amónio (4.1) previamente aquecido a 15° C.

7.2. Análise da solução

Tapar hermeticamente o Erlenmeyer e agitar para por bem em suspensão o adubo sem formação de grumos. Retirar um instante a rolha para equilibrar a pressão e fechar de novo o Erlenmeyer. Por o frasco num banho-maria regulado para manter o conteúdo a 65° exactamente, e fixá-lo ao agitador (ver figura 8). Durante a agitação o nível da suspensão no frasco deve manter-se constantemente abaixo do nível da água no banho-maria ⁽¹⁾. A agitação mecânica será regulada para que a suspensão seja completa.

Após uma agitação de exactamente uma hora, retirar o Erlenmeyer do banho-maria.

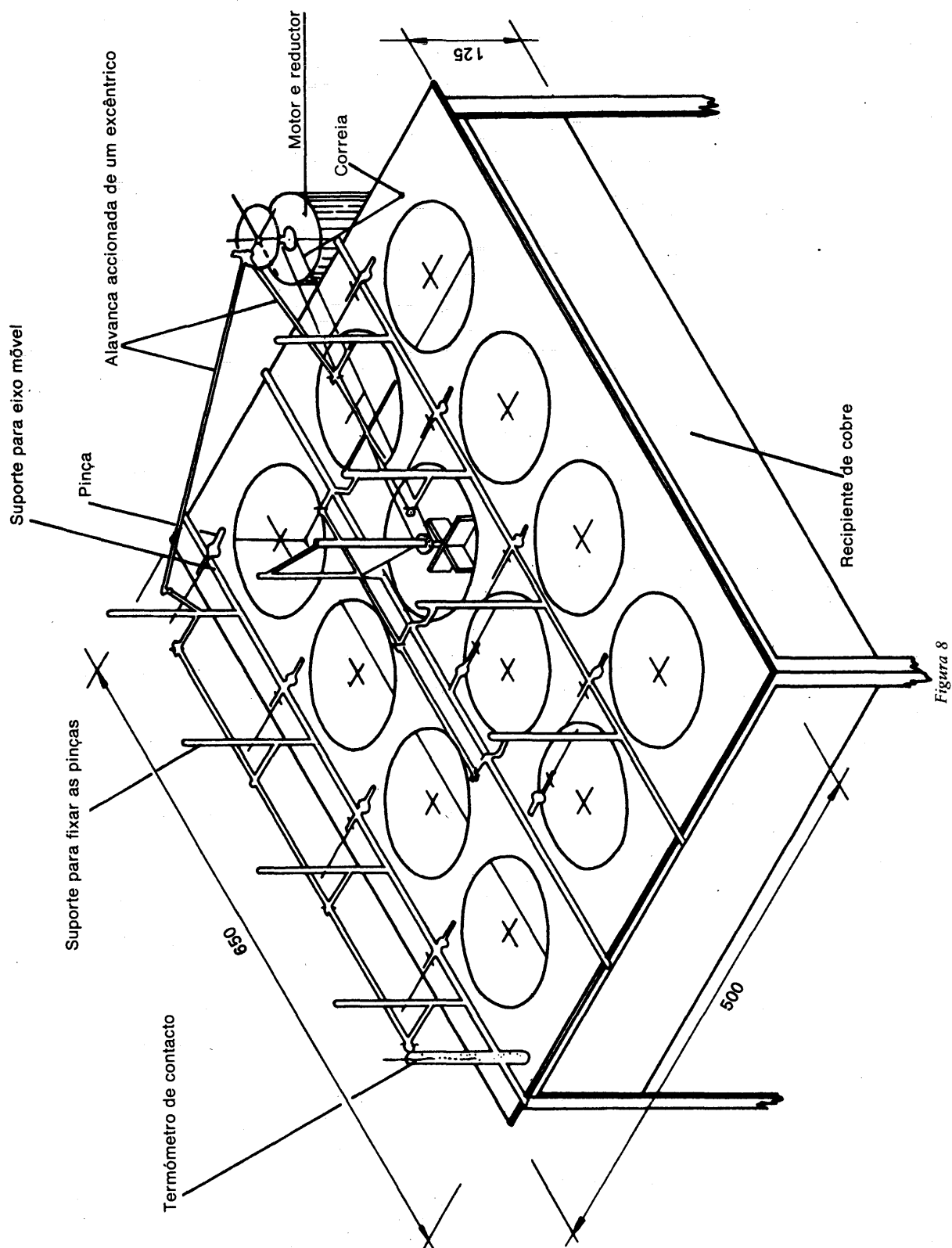
Arrefecer imediatamente sob uma corrente de água até à temperatura ambiente e sem demora transferir quantitativamente o conteúdo do Erlenmeyer para um balão graduado de 500 ml com o auxílio de um esguicho de água. Perfazer o volume com água. Homogeneizar cuidadosamente. Filtrar a uma velocidade de filtração média através de filtro de pregas seco isento de fosfatos para um recipiente seco eliminando as primeiras porções do filtrado (50 ml aproximadamente).

Recolher-se-ão em seguida 100 ml do filtrado límpido.

7.3. Determinação

Determinar sobre o extracto assim obtido o fósforo segundo o método 3.2.

⁽¹⁾ Na falta de um agitador mecânico pode-se agitar à mão de cinco minutos em cinco minutos.



*Métodos 3.1.5.***EXTRACÇÃO PELO CITRATO DE AMÓNIO ALCALINO***Método 3.1.5.1***Extracção do fósforo solúvel segundo Petermann, a 65° C.****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de extracção a quente do fósforo solúvel no citrato de amónio alcalino.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente ao fosfato bicálcico dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitado.

3. FUNDAMENTO

Extracção do P_2O_5 à temperatura de 65° C por meio de uma solução alcalina de citrato de amónio (Petermann) em condições determinadas.

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada com as mesmas características da água destilada.

4.1. Solução de Petermann**4.2. Características**

Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 173 g por l.

Amoníaco: 42 g por litro de azoto amoniacal (expresso em N) pH compreendido entre 9,4 e 9,7.

Preparação a partir do citrato diamónio.

Num balão graduado de 5000 ml, dissolver 931 g de citrato diamónio (peso molecular 226,19) em cerca de 3500 ml de água destilada. Agitando e arrefecendo à torneira, adicionar pequenas quantidades de solução aquosa de amoníaco. Por exemplo, para $d_4^{20} = 0,906$, correspondendo a um teor de 20,81 % em massa de azoto amoniacal, é necessário empregar 502 ml de solução amoniacal. Ajustar a temperatura a 20° C e completar a 5000 ml com água destilada.

Preparação a partir do ácido cítrico e do amoníaco

Num recipiente de cerca de 5 l dissolver 865 g de ácido cítrico puro monohidratado em aproximadamente 2500 ml de água destilada. Colocar o recipiente num banho-maria para arrefecimento e adicionar aos poucos a solução aquosa de amoníaco permanentemente, utilizando um funil cuja haste mergulhe na solução cítrica. Para $d = 0,906$, que corresponde a um teor de 20,81 % em massa de azoto amoniacal, é necessário empregar 1114 ml de solução amoniacal. Ajustar a temperatura a 20° C transferir para um balão graduado de 5000 ml. Perfazer o volume com água destilada e homogeneizar.

Controlo do teor de azoto amoniacal

Tomara 25 ml desta solução, introduzi-los num balão graduado de 250 ml, perfazer ao volume com água destilada; homogeneizar. Tomara 25 ml desta solução e determinar o seu teor de azoto

amoniaco segundo o método 2.1. Se a solução estiver correcta devem empregar-se 15 ml de H_2SO_4 0,5 N, seja n o número de ml gastos.

Se o teor de azoto amoniacal for superior a 42 g/l poder-se-á expulsar o NH_3 por uma corrente de gás inerte ou por aquecimento moderado para levar o pH a 9,7. Efectuar-se-á uma segunda verificação.

Se o teor de azoto amoniacal for inferior a 42 g/l será necessário adicionar um peso de solução amoniacal:

$$P = (42 - n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81 \text{ g}}$$

$$\text{ou seja um volume } V = \frac{M}{0,906} \text{ a } 20^\circ \text{C.}$$

Se V é inferior a 25 ml, serão adicionados directamente no balão de 5 l com um peso de V X 0,173 g de ácido citrico pulverizado.

Se V é superior a 25 ml, convirá fazer um novo litro de reagente nas condições que se seguem.

Pesar 173 g de ácido citrico. Dissolvê-los em 500 ml de água. Adicionar, com as precauções anteriormente indicadas, $225 + V \times 1,206$ ml da solução amoniacal que serviu para preparar os 5 l de reagente. Perfazer com água. Homogeneizar.

Misturar este litro com os 4975 ml preparados anteriormente.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Banho-maria que permita manter a temperatura em $65 \pm 1^\circ \text{C}$.

5.2. Balão graduado de 500 ml, que tenha espaço suficiente acima da marca para permitir uma boa agitação do líquido (exemplo: balão de Stohmann).

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Toma de ensaio

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma toma de 1 g da amostra preparada e introduzi-la no balão graduado de 500 ml (5.2).

7.2. Extração

Adicionar 200 ml de solução alcalina de citrato de amónio (4.1). Tapar o balão e agitar vigorosamente à mão para evitar a formação de grumos e impedir qualquer aderência da substância às paredes.

Colocar o balão no banho-maria regulado a 65°C (5.1) e agitar de cinco em cinco minutos durante a primeira meia hora. Após cada agitação levantar a rolha para equilibrar a pressão. O nível da água no banho-maria deve situar-se abaixo do nível da solução no frasco.

Deixar o balão ainda uma hora no banho-maria a 65°C e agitar de dez em dez minutos. Retirar o balão, arrefecer até à temperatura ambiente (cerca de 20°C), levar o volume a 500 ml com água destilada, misturar e filtrar através de filtro de pregas seco e isento de fosfatos, rejeitando a primeira parte do filtrado.

7.3. Determinação

A dosagem do fósforo extraído será efectuada sobre uma alíquota da solução assim obtida pelo método 3.2.

*Método 3.1.5.2.***Extracção do fósforo solúvel segundo Petermann, a temperatura ambiente****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de extracção a frio do fósforo solúvel no citrato de amónio alcalino.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente aos fosfatos desagregados.

3. FUNDAMENTO

Extracção do fósforo a uma temperatura próxima de 20° C por meio de uma solução alcalina de citrato de amónio (Petermann) em condições determinadas.

4. REAGENTES

Ver método 3.1.5.1.

5. APARELHOS

5.1. Balão graduado de 250 ml, deixando acima do traço espaço suficiente para permitir uma boa agitação do líquido (exemplo: balão de Stohmann).

5.2. Agitador rotativo regulado para a velocidade de 35 a 40 rotações por minuto.

7. TÉCNICA**7.1. Toma de ensaio**

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma toma de ensaio de 2,5 g da amostra preparada e introduzi-la num balão graduado de 250 ml (5.1).

7.2. Extracção

Adicionar um pouco da solução de Petermann a 20° C, agitar energicamente para evitar a formação de grumos e para impedir qualquer aderência da substância às paredes; completar o volume com a solução de Petermann e tapar o balão com uma rolha de borracha.

Agitar em seguida durante duas horas no agitador rotativo (5.2). Filtrar imediatamente através de um filtro de pregas seco, isento de fosfatos, para um recipiente seco, rejeitando a primeira porção do filtrado.

7.3. Determinação

A determinação do fósforo extraído será efectuada numa alíquota da solução assim obtida, pelo método 3.2.

*Método 3.1.5.3***Extracção do fósforo solúvel no citrato de amónio alcalino de Joulie****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo fixar um método de extracção do fósforo solúvel no citrato de amónio alcalino de Joulie.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os adubos fosfatados simples ou compostos cujo anidrido fosfórico se encontra na forma aluminocálcica.

3. FUNDAMENTO

Extracção a uma temperatura próxima de 20° C em condições bem definidas e eventualmente em presença de oxina, por uma solução alcalina de citrato de amónio de características definidas.

4. REAGENTES

Água destilada ou completamente desmineralizada.

4.1. Solução alcalina de citrato de amónio segundo Joulie.

Esta solução contém 400 g de ácido cítrico e 153 g de NH por litro. O seu teor de amoníaco livre é próximo de 55 g/l. Pode ser preparada de acordo com uma das técnicas a seguir.

4.1.1. Num balão graduado de 1 l munido de uma rolha, dissolver 400 g de ácido cítrico puro ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) em aproximadamente 600 ml de solução aquosa de amoníaco ($d = 0,925$ ou seja 200 g de NH_3 por litro). O ácido cítrico é introduzido por adições sucessivas de 50 a 80 g arrefecendo para que a temperatura máxima não ultrapasse 50° C. Completar o volume a 1000 ml com solução aquosa de amoníaco.

4.1.2. Num balão graduado de 1000 ml, dissolver 432 g de citrato biamoniacal puro ($C_6H_{14}N_2O_7$). Adicionar 440 ml de solução aquosa de amoníaco ($d_{20} = 0,925$). Completar o volume a 1000 ml com água.

Nota

Verificação do teor de amoníaco total.

Tomar 10 ml da solução de citrato. Colocá-los num balão de 250 ml. Levar ao volume com água destilada. Tomar 25 ml e determinar o azoto amoniacal segundo o método 2.1.

1 ml de SO_4H_2 0,5 N = 0,008516 g de NH_3 .

Nestas condições, o reagente é considerado como correcto quando o número de ml obtidos na titulação fica compreendido entre 17,7 e 18.

Caso contrário deve acrescentar-se 4,25 ml de solução aquosa de amoníaco ($d = 0,925$) por cada 0,1 ml abaixo dos 18 anteriormente indicados.

4.2. Hidroxi-8-quinoleína (oxina) em pó.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 5.1. Pequeno almofariz de vidro ou porcelana com pilão.
- 5.2. Balões graduados de 500 ml, controlados periodicamente.
- 5.3. Balão graduado de 1000 ml.
- 5.4. Agitador rotativo regulado à velocidade de 35 a 40 rotações por minuto.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Toma de ensaio

Colocar num pequeno almofariz 1 g de adubo preparado, pesado com uma aproximação de 0,0005 g. Juntar dez gotas de citrato (4.1) para humedecer e desagregar muito cuidadosamente com o pilão.

7.2. Extração

Juntar 20 ml de citrato (4.1) e diluir esta pasta neste líquido. Deixar repousar cerca de um minuto.

Deitar o líquido no balão graduado de 500 ml evitando arrastar as partes que possam ter escapado à desagregação anterior. Moê-las novamente com o pilão e recomeçar quatro vezes a operação de forma que todo o produto tenha sido arrastado para o balão ao fim da quinta operação. A quantidade total de citrato utilizada nestas operações deve ser aproximadamente 100 ml.

Lavar o almofariz e o pilão para o balão graduado com 40 ml de água destilada.

O balão tapado é agitado mecanicamente durante três horas (5.4).

Deixar repousar de quinze a dezasseis horas, retomar a agitação durante três horas. A temperatura é mantida a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante toda a operação.

Completar o volume com água destilada. Filtrar através de filtro seco, rejeitar as primeiras porções do filtrado e recolher o filtrado límpido num frasco seco.

7.3. Determinação

A dosagem do fósforo extraído será efectuada sobre uma parte da solução obtida pelo método 3.2.

8. ANEXO

O emprego da oxina torna possível a aplicação deste método aos adubos contendo magnésio. Este emprego é recomendado quando a relação dos teores de magnésio e anidrido fosfórico é superior a 0,03 ($\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5 > 0,03$). Neste caso juntar 3 g de oxina à toma de ensaio humedecida. O emprego da oxina na ausência da magnésio não perturba, de resto, o ulterior prosseguimento da dosagem. Na ausência certa de magnésio é no entanto possível não utilizar a oxina.

*Método 3.1.6.***EXTRAÇÃO DO FÓSFORO SOLÚVEL NA ÁGUA****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de extracção do fósforo solúvel em água.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os adubos, incluindo os adubos compostos, para os quais está prevista a determinação do fósforo.

3. FUNDAMENTO

Extracção por água mediante uma agitação mecânica com inversão em condições determinadas.

4. REAGENTE

Água destilada ou desmineralizada com as mesmas características da água destilada.

5. APARELHOS

5.1. Balão graduado de 500 ml com suficiente espaço acima da marca para permitir uma boa agitação do líquido (por exemplo: balão de Stohmann).

5.2. Agitador rotativo regulado para uma velocidade de 35 a 40 rotações por minuto.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA**7.1. Toma de ensaio**

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, 5 g da amostra preparada e introduzi-las num balão graduado de 500 ml (5.1).

7.2. Extracção

Deitar no balão 450 ml de água cuja temperatura deve estar compreendida entre 20 e 25° C.

Agitar com o agitador rotativo (5.2) durante trinta minutos.

Ajustar em seguida à marca de graduação com água. Homogeneizar cuidadosamente por agitação e filtrar através de um filtro de pregas seco isento de fosfatos, para um recipiente seco.

7.3. Determinação

A determinação do fósforo extraído será efectuada sobre uma alíquota da solução obtida, pelo método 3.2.

Método 3.2.

DOSAGEM DO FÓSFORO EXTRAÍDO

(Método gravimétrico pelo fosfomolibdato de quinoleína)

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação do fósforo nos extractos de adubos.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os extractos de adubos ⁽¹⁾ servindo para a determinação das diferentes formas de fósforo.

3. FUNDAMENTO

Após uma eventual hidrólise das formas de fósforo ⁽¹⁾ para além dos ortofosfatos, os iões ortofosfatados são precipitados em meio ácido sob a forma de fosfomolibdato de quinoleína.

Após filtração e lavagem o precipitado é seco a 250° C e pesado. Nas condições indicadas, nenhuma acção perturbadora é exercida pelos compostos susceptíveis de se encontrar na solução (ácidos minerais e orgânicos, iões amónio, silicatos solúveis, etc) se se utilizar para a precipitação um reagente à base de molibdato de sódio ou de molibdato de amónio.

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Ácido nítrico concentrado puro ($d = 1,40$).

4.2. Preparação do reagente.

4.2.1. Preparação do reagente à base de molibdato de sódio.

Solução A: dissolver 70 g de molibdato de sódio (diidratado) pro-análise em 100 ml de água destilada.

Solução B: dissolver 60 g de ácido cítrico puro monoidratado em 100 ml de água destilada e juntar 85 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

Solução C: juntar, agitando, a solução A à solução B para obter a solução C.

Solução D: a 50 ml de água destilada, juntar 35 ml de ácido nítrico concentrado (4.1), em seguida 5 ml de quinoleína pura recentemente destilada. Juntar esta solução à solução C, homogeneizar cuidadosamente e deixar repousar uma noite na obscuridade. Passado este período, completar a 500 ml com água destilada, homogeneizar de novo e filtrar através de funil filtrante (ver ponto 5.6).

4.2.2. Preparação do reagente à base de molibdato de amónio

Solução A: dissolver 100 g de molibdato de amónio pro-análise, aquecendo suavemente e agitando de tempos a tempos em 300 ml de água destilada.

Solução B: dissolver 120 g de ácido cítrico puro monoidratado em 200 ml de água destilada, adicionar 170 ml de ácido nítrico concentrado (4.1).

⁽¹⁾ Fósforo solúvel nos ácidos minerais, fósforo solúvel em água, fósforo solúvel nas soluções de citrato de amónio, fósforo solúvel no ácido cítrico a 2 % e fósforo solúvel no ácido fórmico a 2 %.

Solução C: a 70 ml de ácido nítrico concentrado (4.1), juntar 10 ml de quinoleína recentemente destilada.

Solução D: deitar lentamente, agitando bem, a solução A na solução B. Após ter homogeneizado com cuidado juntar a solução C a esta mistura e perfazer 1 l. Deixar repousar durante dois dias na obscuridade e filtrar através de funil filtrante (ver ponto 5.6).

Os reagentes 4.2.1 e 4.2.2 são de aplicação equivalente; ambos devem ser conservados na obscuridade em frascos herméticos de polietileno.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Erlenmeyer de 500 ml de colo largo.

5.2. Pipetas de precisão aferidas de 10, 25 e 50 ml.

5.3. Cadinho filtrante de porosidade de 5 a 20

5.4. Frasco para filtração por vazio.

5.5. Estufa regulável para 250° C ($\pm 10^\circ$ C).

5.6. Funil filtrante de vidro de porosidade de 5 a 20

6. TÉCNICA

6.1. Toma da solução

Tomar com uma pipeta de precisão uma alíquota do extracto de adubo (ver quadro 2), contendo 0,010 g aproximadamente de P_2O_5 e introduzi-la num Erlenmeyer de 500 ml. Juntar 15 ml de ácido nítrico concentrado ⁽¹⁾ (4.1) e diluir com água a cerca de 100 ml.

Quadro 2

Determinação das alíquotas das soluções de fosfato para a precipitação do fosfomolibdato de quinoleína

% P_2O_5 no adubo	% P no adubo	Toma de ensaio (g)	Diluição (ml)	Toma da solução (ml)	Diluição ml	Toma para a precipitação (ml)	Factor «F» de conversão do fosfomolibdato de quinoleína em % P_2O_5	Factor «F» de conversão do fosfomolibdato de quinoleína em % P
5-10	2,2-4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10-25	4,4-11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	+ 11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

⁽¹⁾ 21 ml se a solução a precipitar contiver mais de 15 ml de solução de citrato (citrato neutro, citrato alcalino de Petermann ou de Joulie).

6.2. Hidrólise

Quando se receia a presença de metafosfatos, de pirofosfatos ou de polifosfatos na solução, efectua-se uma hidrólise da forma que se segue.

Levar o conteúdo do Erlenmeyer a uma ebulição moderada e mantê-la até que a hidrólise esteja completa (em geral uma hora). Procurar-se-á utilizando por exemplo um refrigerante de refluxo, evitar as perdas por projecção, bem como uma evaporação excessiva que reduzisse o volume inicial a menos de metade. No fim da hidrólise, refazer o volume inicial com água destilada.

6.3. Tara do cadinho

Secar o cadinho filtrante (5.3) durante 15 minutos na estufa (5.5) regulada para $250 \pm 10^\circ \text{C}$. Tará-lo após arrefecimento num exsiccador.

6.4. Precipitação

A solução ácida contida no Erlenmeyer é aquecida até ao início da ebulição, em seguida procede-se à precipitação do fosfomolibdato de quinoleína adicionando gota a gota, agitando continuamente, 40 ml do reagente precipitante (4.2.1 ou 4.2.2 ⁽¹⁾). Colocar o Erlenmeyer num banho-maria a ferver durante quinze minutos agitando de vez em quando. Pode filtrar-se imediatamente ou depois de arrefecer.

6.5. Filtração e lavagem

Filtrar pelo vácuo decantando. Lavar o precipitado no Erlenmeyer com 30 ml de água. Decantar e filtrar a solução. Recomeçar cinco vezes esta operação. Transferir quantitativamente o resto do precipitado para o cadinho com o esguicho. Lavar quatro vezes com 20 ml de água no total, só juntando a água de lavagem após filtração praticamente completa. Esgotar bem a água do precipitado.

6.6. Secagem e pesagem

Limpar o exterior do cadinho com papel de filtro. Colocar este cadinho numa estufa (5.5) e mantê-lo até peso constante a uma temperatura efectiva de $250 \pm 10^\circ \text{C}$ (em geral quinze minutos); deixar arrefecer no exsiccador à temperatura ambiente e pesar rapidamente.

6.7. Ensaio em branco

Para cada série de determinações, efectuar um ensaio em branco empregando unicamente os reagentes e os solventes nas proporções empregadas para a extracção (solução de citrato, etc.) e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

6.8. Verificação

Efectuar a determinação sobre uma alíquota duma solução aquosa de fosfato monopotássico pro-análise, contendo essa alíquota 0,010 g de P_2O_5 .

⁽¹⁾ Para precipitar as soluções de fosfato que contenham mais de 15 ml de citrato (neutro, de Petermann ou de Joulie) e que foram acidificadas com 21 ml de ácido nítrico concentrado utilizar 80 ml de reagente.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Se se utilizarem as tomas e diluições indicadas no quadro, a fórmula a aplicar é a seguinte:

$$P_2O_5 \text{ \% do adubo} = (A - a) \times F$$

$$P \text{ \% do adubo} = (A - a) \times F'$$

em que

A = peso em g do fosfomolibdato de quinoleína;

a = peso em g do fosfomolibdato de quinoleína obtido no ensaio em branco;

F e F' = factores dados para o P_2O_5 e o P das duas últimas colunas do quadro 2.

Com tomas e diluições diferentes das do quadro 2 a fórmula que se aplica é a seguinte:

$$P_2O_5 \text{ \% do adubo} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

$$P \text{ \% do adubo} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

em que

f e f' = factores de transformação do fosfomolibdato de quinoleína em $P_2O_5 = 0,032074$ e em P = 0,013984;

D = factor de diluição;

M = massa, em g, da amostra analisada.

Método 4

POTÁSSIO

Método 4.1.

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

1. OBJECTIVO

O presente método tem por objectivo uma determinação do teor de potássio solúvel em água, sob a forma de tetrafenilborato de potássio.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os adubos potássicos que figuram no Anexo 1 da Directiva 76/116/CEE.

3. FUNDAMENTO

O potássio da amostra a analisar é solubilizado em água. Após eliminação ou fixação das substâncias que podem interferir na determinação, o potássio é precipitado em meio fracamente alcalino, sob a forma de tetrafenilborato de potássio.

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Formol pro-análise.

Solução límpida a 25-35 % de formaldeído.

4.2. Cloreto de potássio pro-análise.

4.3. Solução de hidróxido de sódio 10 N.

Recomenda-se a utilização exclusiva de hidróxido de sódio pro-análise, isento de potássio.

4.4. Solução de indicador.

Dissolver 0,5 g de fenolftaleína em etanol a 90 ° e perfazer o volume de 100 ml.

4.5. Solução de EDTA.

Dissolver 4 g do sal disódico diidratado do ácido etilenodiaminotetracético em água, num balão graduado de 100 ml.

Perfazer o volume e homogeneizar. Conservar este reagente num recipiente de plástico.

4.6. Solução de TPBS.

Dissolver 32,5 g de tetrafenilborato de sódio em 480 ml de água, juntar 2 ml da solução de hidróxido de sódio (4.3) e 20 ml de uma solução de cloreto de magnésio (100 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ por l).

Agitar durante quinze minutos e filtrar através de filtro, sem cinzas, de filtração lenta.

Conservar este reagente num recipiente de plástico.

4.7. Solução de lavagem.

Diluir 20 ml da solução de TPBS (4.6) a 1000 ml com água.

4.8. Água de bromo.

Solução saturada de bromo em água.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Balões graduados de 1000 ml.

5.2. Copo de 250 ml.

5.3. Cadinhos filtrantes de porosidade 5 a 20

5.4. Estufa regulável para $120 \pm 10^\circ C$.

5.5. Exsicador.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

No caso dos sais potássicos, a granulometria da amostra deve ser tal que a toma de ensaio seja bem representativa; é recomendado para estes produtos o cumprimento do prescrito no ponto 6, alínea a), do método 1. Em seguida a amostra deve ser particularmente homogeneizada.

7. TÉCNICA**7.1. Toma de ensaio**

Pesar, com uma aproximação de 0,001 g, uma quantidade de 10 g da amostra preparada (5 g para os sais de potássio que contenham mais de 5 % de óxido de potássio). Introduzir esta toma de ensaio num copo de 600 ml com cerca de 400 ml de água. Levar à ebulição e deixar ferver durante trinta minutos. Arrefecer, transferir quantitativamente para um balão graduado de 1000 ml, perfazer o volume, homogeneizar e filtrar para um recipiente seco. Rejeitar os primeiros 50 ml de filtrado ver no ponto 7.6 a nota relativa ao modo operativo descrito na alínea a).

7.2. Preparação da alíquota para a precipitação

Tomar com uma pipeta uma alíquota do filtrado que contenha de 0,025 a 0,050 g de potássio (ver quadro 3) e colocá-la num copo de 250 ml. Completar eventualmente com água a 50 ml.

Para evitar possíveis interferências, juntar 10 ml da solução de EDTA (4.5), algumas gotas de fenolftaleína (4.4) e, agitando, uma solução de hidróxido de sódio (4.3) gota a gota até coloração vermelha, e finalmente algumas gotas em excesso (geralmente 1 ml de hidróxido de sódio chega para a neutralização e para a excesso).

Para eliminar a maior parte do amoníaco [ver no ponto 7.6 a nota relativa ao modo operativo, alínea b)], ferver suavemente durante quinze minutos.

Adicionar, se necessário, água até ao volume de 60 ml.

Levar a solução à ebulição, retirar o copo do aquecimento e juntar 10 ml de formol (4.1). Juntar algumas gotas de fenolftaleína e, se necessário, ainda algumas gotas de hidróxido de sódio até coloração vermelha bem nítida. Colocar o copo coberto com um vidro de relógio durante quinze minutos num banho-maria em ebulição.

7.3. Tara do cadinho

Secar o cadinho filtrante (ver ponto 5.3) a peso constante (cerca de quinze minutos) na estufa (5.4) regulada para 120° C.

Deixar arrefecer o cadinho num exsiccador e tará-lo.

7.4. Precipitação

Retirar o copo do banho-maria e, agitando sempre, juntar gota a gota 10 ml da solução TPBS (4.6). (Esta adição efectua-se em aproximadamente dois minutos). Esperar pelo menos dez minutos antes de filtrar.

7.5. Filtração e lavagem

Filtrar no vácuo no cadinho tarado, lavar o copo com o líquido de lavagem (4.7), lavar o precipitado três vezes com o líquido de lavagem (cerca de 60 ml no total) e duas vezes com 5 a 10 ml de água. Deixar escoar todo o líquido possível do precipitado.

7.6. Secagem e pesagem

Limpar o exterior do cadinho com papel de filtro. Colocar o cadinho com o seu conteúdo na estufa durante uma hora e meia a uma temperatura efectiva de 120° C. Deixar arrefecer num exsiccador à temperatura ambiente e pesar rapidamente.

Nota relativa ao modo operativo

- a) Se o filtrado é de cor escura, tomar com uma pipeta uma alíquota contendo no máximo 0,10 g de K_2O para um balão graduado de 100 ml, adicionar água de bromo e levar à ebulição para eliminar o excesso de bromo. Após arrefecimento, perfazer o volume, filtrar e determinar o potássio numa alíquota do filtrado.
- b) No caso em que o azoto amoniacal esteja ausente ou presente apenas em fraca quantidade, pode-se dispensar a fervura durante quinze minutos.

7.7. Alíquotas a tomar para a precipitação e factores

Quadro 3

Para o método 4

% K_2O_5 no adubo	% K no adubo	Toma de ensaio (g)	Toma da solução de extracção para diluição (ml)	Diluição (a ml)	Alíquota a tomar para a precipitação (ml)	Factor de conversão «F» % K_2O g TPBK	Factor de conversão «F» % K g TPBK
5-10	4,2-8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,6	10 {	seja — ou 50	— 250	10 50	131,400 131,400	109,060 109,060
mais de 50	mais de 41,5	5 {	seja — ou 50	— 250	10 50	262,800 262,800	218,120 218,120

7.8. Ensaio em branco

Para cada série de determinações, efectuar um ensaio em branco, empregando unicamente os reagentes nas proporções utilizadas na análise, e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.9. Ensaio de controlo

Efectuar, a fim de controlar a técnica analítica, uma determinação sobre uma alíquota de uma solução aquosa de cloreto de potássio, contendo essa alíquota no máximo 0,040 g de K_2O .

8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Se se utilizarem as tomas de ensaio e as diluições indicadas no quadro 3, a fórmula que se aplica é a seguinte:

$$\% K_2O \text{ no adubo} = (A - a)F$$

ou

$$\% K \text{ no adubo} = (A - a)F'$$

em que

A = peso em gramas de TPBK;

a = peso em gramas de TPBK, obtido no ensaio em branco;

F e F' = factores indicados para K₂O e K nas duas últimas colunas do quadro 3.

Com tomas de ensaio e diluições diferentes das do quadro 3 a fórmula que se aplica é a seguinte:

$$\frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

ou

$$\frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

em que

f = factor de conversão do TPBK em K₂O = 0,1314;

f' = factor de conversão do TPBK em K = 0,109;

D = factor de diluição;

M = massa, em g, da amostra analisada.

Método 5

MAGNESIO

Método 5.1.

DETERMINAÇÃO DO MAGNÉSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação do magnésio solúvel em água.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente aos adubos simples para os quais o Anexo I A da Directiva 76/116/CEE do Conselho prevê a indicação do magnésio solúvel em água.

3. FUNDAMENTO

Dissolução do magnésio por ebulição numa toma de ensaio da amostra em água.

Primeira titulação com EDTA de Ca + Mg em presença de negro de eriocromo T. Segunda titulação com EDTA do Ca em presença de calceína ou de ácido calconcarbónico. Determinação do magnésio por diferença.

4. REAGENTES

Água destilada ou desmineralizada.

4.1. Solução padrão de magnésio 0,05 molar.

Pesar 2,016 g de óxido de magnésio pro-análise calcinado previamente a 600° C durante duas horas. Colocá-lo num copo com 100 ml de água. Juntar, agitando, 120 ml de ácido clorídrico aproximadamente N. Após dissolução transferir quantitativamente para um balão graduado de 1 l, perfazer o volume com água e homogeneizar.

Controlar com precisão, por gravimetria sob a forma de fosfato, o título da solução.

Um ml desta solução deveria conter 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO).

4.2. Solução 0,05 molar de EDTA.

Pesar 18,61 g de sal dissódico diidratado do ácido etilenodiaminotetracético ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) que se colocam num copo de 100 ml e que se dissolvem em 600 a 800 ml de água. Transferir a solução quantitativamente para um balão graduado de 1 l. Perfazer o volume e homogeneizar. Controlar esta solução pela solução 4.1 tomando 20 ml desta última e titulando segundo a técnica analítica (7.4.1).

Um ml da solução de EDTA deveria corresponder a 1,216 mg de Mg ou 2,016 mg de MgO e a 2,004 mg de Ca ou 2,804 mg de CaO (ver pontos 9.1 e 9.6).

4.3. Solução padrão de cálcio 0,05 molar.

Pesar 5,004 g de carbonato de cálcio pro-análise seco. Colocá-lo num copo com 100 ml de água. Juntar progressivamente, agitando, 120 ml de ácido clorídrico aproximadamente normal.

Levar à ebulição para expulsar o anidrido carbónico, arrefecer, transferir quantitativamente para um balão graduado de 1 l, perfazer o volume com água e homogeneizar. Verificar a correspondência desta solução com a solução 4.2 seguindo a técnica analítica 7.4.2. Um ml desta solução deveria conter 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) e corresponder a 1 ml da solução de EDTA 0,05 molar.

4.4. Indicador calceína.

Misturar com cuidado num almofariz 1 g de calceína com 100 g de cloreto de sódio. Utilizar 0,010 g desta mistura. O indicador vira de verde a laranja. Deve titular-se até à obtenção de um laranja isento de reflexos verdes.

4.5. Indicador ácido calconcarbónico.

Dissolver 0,40 g de ácido calconcarbónico em 100 ml de metanol. Utilizar três gotas desta solução. O indicador vira de vermelho a azul. Deve-se titular até à obtenção de um azul isento de reflexos vermelhos.

4.6. Indicador negro de eriocromo T.

Dissolver 0,30 g de negro de eriocromo T numa mistura de 25 ml de álcool propílico e de 15 ml de trietanolamina. Utilizar três gotas desta solução. Este indicador vira de vermelho a azul e deve-se titular até obter um azul isento de reflexos vermelhos. A viragem só se dá na presença de magnésio. Se necessário juntar 0,1 ml da solução padrão 4.1.

Na presença simultânea de cálcio e de magnésio o cálcio é primeiro complexado pelo EDTA e em seguida o magnésio. Neste caso os dois elementos são titulados globalmente.

- 4.7. Cianeto de potássio pro-análise.

Solução aquosa de KCN a 2 %.

- 4.8. Solução de hidróxido de potássio e de cianeto de potássio.

Dissolver 280 g de KCH e 66 g de KCN em água, levar o volume a 1 l e homogeneizar.

- 4.9. Solução tampão pH 10.

Dissolver 33 g de cloreto de amónio em 200 ml de água, juntar 250 ml de solução aquosa de amoníaco ($d = 0,91$), levar ao volume de 500 ml com água e homogeneizar. Controlar regularmente o pH desta solução.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 5.1. Agitador magnético ou mecânico.

- 5.2. Medidor de pH.

- 5.3. Balões graduados de 500 ml.

- 5.4. Copos de 300 ml.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver método 1.

7. TÉCNICA

- 7.1. Toma de ensaio

Introduzir 5 g da amostra preparada, pesada a 0,001 g, num balão graduado de 500 ml.

- 7.2. Dissolução

Juntar cerca de 300 ml de água. Ferver durante meia hora. Deixar arrefecer, perfazer o volume, homogeneizar e filtrar.

- 7.3. Ensaio de controlo

Efectuar uma determinação sobre alíquotas das soluções 4.1 e 4.3 de modo que se tenha uma relação Ca/Mg igual à da amostra.

Para este efeito, tomar a ml da solução padrão 4.3 e b — a da solução padrão 4.1. a e b são os números de ml de solução de EDTA utilizados nas duas titulações quando da análise da amostra. Esta maneira de proceder só é correcta se as soluções de EDTA, de cálcio e de magnésio são exactamente equivalentes. No caso contrário é necessário introduzir as eventuais correcções.

7.4. **Determinação**7.4.1. *Titulação em presença de negro de eriocromo T*

Tomar com uma pipeta uma alíquota a analisar (ver ponto 7.5) e introduzi-la num copo de 300 ml; diluir com água até cerca de 100 ml. Adicionar 5 ml da solução tampão (4.9). O pH medido com o medidor de pH deve ser $10,4 \pm 0,1$. Juntar 2 ml de solução de cianeto de potássio (4.7) e três gotas de indicador negro de eriocromo T (4.6). Agitar moderadamente e titular com uma solução de EDTA (4.2) (ver os pontos 9.2, 9.3 e 9.4). Seja *b* o número de ml de solução de EDTA 0,05 molar.

7.4.2. *Titulação em presença de calceína ou de ácido calconcarbónico*

Pipetar uma alíquota da solução a analisar igual à tomada para a titulação anterior e introduzi-la num copo. Diluir com água até cerca de 100 ml. Adicionar 10 ml de solução de KOH, KCN (4.8) e o indicador (4.4 ou 4.5). Agitar moderadamente e titular com solução de EDTA (4.2) (ver os pontos com relação aos indicadores e igualmente os pontos 9.2, 9.3 e 9.4). Seja *a* o número de ml de solução de EDTA 0,05 molar.

7.5. **Alíquotas a tomar para a determinação**

Natureza do adubo	Alíquota a tomar para cada titulação (ml)	Quantidade da amostra presente na alíquota (g)
Nitrato de cálcio e de magnésio	20	0,200
Sulfonitrato de amónio e magnésio	50	0,500
Sais brutos de potássio	25	0,250
Cloreto de potássio com magnésio	25	0,250
Sulfato de potássio e de magnésio	25	0,250

Nota

- Para todos estes adubos, a toma de ensaio é de 5 g e o volume total da solução a analisar é de 500 ml.
- Para a titulação com o negro de eriocromo T, não se deve ultrapassar excessivamente na titulação os 25 ml de EDTA, senão será necessário reduzir o volume da alíquota.

Por outro lado, poder-se-á também eventualmente aumentá-la.

8. **EXPRESSÃO DO RESULTADO**

$$\text{MgO \% no adubo} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

ou

$$\text{Mg \% no adubo} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

Se o título da solução de EDTA for exactamente 0,05 M, $T = 0,2016$ e $T' = 0,1216$, sendo *M* a massa da amostra, expressa em gramas, presente na alíquota tomada (ver ponto 7.5).

9. OBSERVAÇÕES

- 9.1. A relação estequiométrica EDTA-metal nas análises complexométricas é sempre 1:1, seja qual for a valência do metal e ainda que o EDTA seja tetravalente. A solução de titulação de EDTA e as soluções padrão serão então molares e não normais.
- 9.2. Os indicadores complexométricos são muitas vezes sensíveis à acção do ar. A solução pode empalidecer durante a titulação. E então necessário acrescentar uma ou duas gotas do indicador. É este o caso em especial para o negro de eriocromo e também para o ácido calconcarbónico.
- 9.3. Os complexos metal-indicador são por vezes relativamente estáveis e a viragem pode demorar. As últimas gotas de EDTA devem, por isso, ser deitadas muito lentamente e deve-se assegurar que não tenha sido ultrapassado o ponto de viragem, adicionando uma gota da solução 0,05 molar de magnésio (4.1) ou de cálcio (4.3).
E este o caso, sobretudo, do complexo eriocromo-magnésio.
- 9.4. A viragem do indicador não deve ser observada de cima para baixo, mas horizontalmente através da solução, e o copo deve ser colocado sobre um fundo branco numa posição favorável em relação à luz.
A viragem é também fácil de ver colocando o copo sobre um vidro despolido iluminado por baixo (lâmpada de 25 W).
- 9.5. A execução desta análise requer uma certa experiência. Far-se-ão, entre outros exercícios, observações das viragens com as soluções padrão 4.1 e 4.3.
E aconselhável que seja sempre a mesma pessoa do laboratório a ocupar-se destas determinações.
- 9.6. A utilização de uma solução de EDTA de título garantido (por exemplo, tritisol, Normex) pode simplificar o controlo da equivalência das soluções padrão 4.1, 4.2 e 4.3.

Método 6

COLORO

Método 6.1.

DETERMINAÇÃO DO CLORO DOS CLORETOS NA AUSÊNCIA DE MATÉRIAS ORGÂNICAS

1. OBJECTIVO

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação do cloro dos cloretos na ausência de matérias orgânicas.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se a todos os adubos isentos de matérias orgânicas.

3. FUNDAMENTO

Os cloretos dissolvidos em água são precipitados em meio ácido por uma solução titulada de nitrato de prata em excesso. O excesso é titulado por uma solução de tiocianato de amónio em presença de sulfato ferri-amónico (método Volhard).

4. REAGENTES

Água destilada ou completamente desmineralizada, isenta de cloretos.

4.1. Nitrobenzeno pro-análise ou éter etílico.

4.2. Ácido nítrico 10 N.

4.3. Solução de indicador: dissolver 40 g de sulfato de amónio ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ em água e perfazer 1000 ml.

4.4. Solução titulada de nitrato de prata 0,1 N.

4.5. Solução titulada de tiocianato de amónio 0,1 N.

Preparação: como este sal é higroscópico e não pode ser seco sem risco de decomposição, é aconselhável pesar cerca de 9 g, dissolver em água e levar ao volume de 1000 ml. Ajustar ao título de 0,1 N por titulações com a solução de AgNO_3 0,1 N.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Agitador rotativo regulado para uma velocidade de 35 a 40 rotações por minuto.

5.3. Um balão graduado de 500 ml.

5.4. Frasco cónico (Erlenmeyer) de 250 ml.

6. AMOSTRAGEM

Ver método 1.

7. TÉCNICA

7.1. Toma de ensaio e preparação da solução

Introduzir 5 g da amostra, pesada a 0,001 g, num balão graduado de 500 ml e juntar 450 ml de água. Agitar durante meia hora no agitador, perfazer 500 ml com água destilada, homogeneizar e filtrar para um copo.

7.2. Determinação

Tomar uma alíquota do filtrado que não contenha mais de 0,150 g de cloro, por exemplo, 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5g) ou 100 ml (1 g). Se se tomar uma quantidade inferior a 50 ml deve completar-se a 50 ml com água destilada.

Adicionar 5 ml de ácido nítrico 10 N (4.2), 20 ml de solução de indicador (4.3) e duas gotas de solução titulada de tiocianato de amónio (este último reagente é tomado da bureta que foi ajustada a zero para esse efeito).

Adicionar seguidamente, com uma bureta, solução titulada de nitrato de prata (4.4) até um excesso de 2 a 5 ml. Juntar 5 ml de nitrobenzeno ou 5 ml de éter etílico (4.1) e agitar bem a fim de aglutinar o precipitado. Titular o excesso de nitrato de prata com o tiocianato de amónio 0,1 N (4.5) até à aparição de uma cor amarelo acastanhado que persiste após uma ligeira agitação.

Nota

O nitrobenzeno ou o éter etílico (mas sobretudo o nitrobenzeno) protegem o cloreto de prata da reacção com os iões tiocianato. Desta maneira obtém-se uma viragem muito nítida.

7.3. Ensaio em branco

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições e tomá-lo em consideração no cálculo do resultado final.

7.4. Ensaio de controlo

Antes da determinação, controlar a execução correcta da técnica utilizando uma solução recentemente preparada de cloreto de potássio que contenha uma quantidade conhecida, da ordem de 0,1 g de Cl.

8. EXPRESSÃO DO RESULTADO

Exprimir o resultado da análise em percentagem de cloro contido na amostra tal como recebida para análise.

Calcular a percentagem de cloro (Cl) pela fórmula:

$$\text{Cl \%} = 0,003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

em que

V_z = número de ml de nitrato de prata 0,1 N;

V_{cz} = número de ml de nitrato de prata 0,1 N utilizados no ensaio em branco;

V_a = número de ml de tiocianato de amónio 0,1 N;

V_{ca} = número de ml de tiocianato de amónio 0,1 N utilizados no ensaio em branco;

M = massa contida na alíquota, em gramas.

*Métodos 7***GRANULOMETRIA***Método 7.1***DETERMINAÇÃO DA GRANULOMETRIA A SECO****1. OBJECTIVO**

O presente documento tem por objectivo estabelecer um método de determinação da finura da moagem em seco.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente aos adubos CEE para os quais está prevista a indicação da finura com os peneiros da malha 0,630 mm e 0,160 mm.

3. FUNDAMENTO

Por peneiração mecânica determinam-se as quantidades de produto de granulometria superior a 0,630 mm e compreendida entre 0,160 mm e 0,630 mm e calcula-se a percentagem de finos da moagem.

4. APARELHOS E UTENSÍLIOS**4.1. Aparelho mecânico de peneiração.****4.2. Peneiros com aberturas de malha respectivamente de 0,160 mm e 0,630 mm das séries normalizadas de 20 cm de diâmetro e 5 cm de altura com o fundo correspondente.****5. TÉCNICA**

Pesar 50 g de matéria, com uma aproximação de 0,05 g. Adaptar os dois peneiros e o fundo do aparelho de peneirar, colocando o peneiro de malhas maiores por cima. Peneirar durante 10 minutos e retirar a fracção recolhida no fundo. Pôr novamente o aparelho a funcionar e verificar se após um minuto a quantidade recolhida sobre o fundo não é superior a 250 mg, senão repetir a operação (um minuto de cada vez). Pesar separadamente a quantidade retida por cada um dos peneiros.

6. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

% finura com o peneiro de 0,630 m = $(5 - M_1) \times 2$

% finura com o peneiro de 0,160 mm = $50 - (M_1 + M_2) \times 2$

M_1 = peso retido no peneiro de 0,630 mm.

M_2 = peso retido no peneiro de 0,160 mm (tendo a parte retida no peneiro de 0,630 mm sido já eliminada). Os resultados são arredondados para a unidade superior.

*Método 7.2***DETERMINAÇÃO DA GRANULOMETRIA DOS FOSFATOS NATURAIS MACIOS****1. OBJECTIVO**

O presente método destina-se a estabelecer um método de determinação da finura da moagem dos fosfatos naturais macios.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se exclusivamente aos fosfatos naturais macios.

3. FUNDAMENTO

Dada a extrema finura que convém determinar, a peneiração a seco é difícil de praticar porque as partículas mais finas tendem a aglomerar-se em grumos. É por isso que por convenção se recorre à peneiração por via húmida.

4. REAGENTE

Solução de hexametáfosfato de sódio a 1 %.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Peneiros de abertura de malha de respectivamente 0,063 e 0,125 mm, das séries de 20 cm de diâmetro e de 5 cm de altura, normalizadas, com o fundo correspondente.

5.2. Funil de vidro de 20 cm de diâmetro com um suporte.

5.3. Copos de 250 ml.

5.4. Estufa de secagem.

6. TÉCNICA ANALÍTICA**6.1. Toma de ensaio**

Pesar 50 g de matéria com uma aproximação de 50 g. Lavar com água os dois lados do peneiro e encaixar o peneiro de malha de 0,125 mm no peneiro de 0,063 mm.

6.2. Técnica

Colocar a toma de ensaio no peneiro de cima. Peneirar sob um pequeno jacto de água fria (pode-se utilizar água da torneira) até que esta passe aproximadamente límpida. O caudal do jacto será tal que o peneiro inferior não se encha de água.

Quando o resíduo no peneiro superior parecer mais ou menos constante, retirar este peneiro e guardá-lo.

Continuar a peneiração húmida sobre o peneiro inferior durante alguns minutos até que a água passe aproximadamente límpida.

Reajustar o peneiro de 0,125 mm ao peneiro de 0,063 mm. Transferir o eventual depósito existente no fundo para o peneiro superior e retomar a peneiração húmida sob pequeno jacto de água até que esta se tenha novamente tornado límpida.

Transferir quantitativamente cada um dos resíduos para um copo diferente, servindo-se do funil. Repó-los em suspensão enchendo os copos com água. Após cerca de um minuto de repouso, decantar eliminando o mais possível a água.

Colocar os copos na estufa a 105° C durante duas horas.

Deixar arrefecer, retirar o conteúdo com o auxílio de um pincel e pesá-lo.

7.

EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Finura % no peneiro de 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

Finura % no peneiro de 0,063 mm = $(50 - (M_1 + M_2)) \times 2$

em que

M_1 = peso retido no peneiro de 0,125 mm;

M_2 = peso retido no peneiro de 0,063 mm;

Os resultados dos cálculos são arredondados para a unidade superior.

8.

OBSERVAÇÃO

Se no fim da peneiração com água se observasse a presença de grumos num dos peneiros conviria recomençar a análise da forma seguinte.

Deitar 50 g da amostra lentamente e agitando num frasco de aproximadamente 1 l contendo 500 ml da solução de hexametáfosfato de sódio (4). Tapar hermeticamente o frasco e agitar energicamente à mão para destruir os grumos. Transferir toda a suspensão para o peneiro superior tendo o cuidado de lavar o frasco. Continuar a análise como em 6.2.