



UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA:

**POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO DOS CALCÁRIOS DOS
DISTRITOS DE MAGUDE E INHARRIME NA PRODUÇÃO DO
CIMENTO**

Autor: Adérito José Cavele

Maputo, Julho de 2010



UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA:

**POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO DOS CALCÁRIOS DOS
DISTRITOS DE MAGUDE E INHARRIME NA PRODUÇÃO DO
CIMENTO**

Autor: Adérito José Cavele

Supervisora: Prof. Doutora Fung Dai Kin

Co-supervisor: dr. Moisés Mabui

Maputo, Julho de 2010

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais JOSÉ CAVELE e LINA GILDA SITOE e aos meus irmãos OSVALDO, CACILDA e ÂNGELA.

Agradecimentos

Ao terminar o presente trabalho de licenciatura, sinto uma obrigação de reconhecer o apoio que me foi concedido e que muito contribuiu para a minha formação a qual se reveste de um grande e inestimável valor.

Por isso expresso a minha profunda gratidão:

- ü À Prof. Doutora Fung Dai Kin pelas orientações, críticas e sugestões durante a realização do presente trabalho;
- ü Ao dr. Moisés Mabui pelo acompanhamento durante a realização das experiências no LEM, o qual foi fundamental para a realização deste trabalho;
- ü À direcção do Laboratório de Engenharia de Moçambique, por me ter concedido o estágio;
- ü À dr.^a Noor Jehan Gulamussen e ao dr. Jaime Mandlate por terem estado sempre disponíveis a ajudar, por todo o apoio prestado e por toda a amizade;
- ü À minha família pela confiança que depositou em mim e que tudo fez para que eu me formasse;
- ü A Deus todo poderoso por me ter concedido o Dom da vida, de Sabedoria, Preserverança e pela sua protecção;
- ü A todos os docentes, colegas e amigos por todo o apoio que me dirigiram durante a minha formação;
- ü A todos os que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

O meu MUITO OBRIGADO.

Declaração sob palavra de honra

Eu, Adérito José Cavele, declaro por minha honra que o presente trabalho é inteiramente da minha autoria e que foi feito com base nas consultas bibliográficas e experiências laboratoriais.

Adérito José Cavele

Resumo do trabalho

O presente trabalho tem como propósito avaliar a possibilidade de aplicação de alguns calcários da região sul de Moçambique no fabrico do cimento. Para tal, analisaram-se 14 amostras provenientes dos distritos de Magude e Inharrime, sendo 7 para cada um, tendo-se efectuado para cada uma das amostras as determinações de perda ao rubro, resíduo insolúvel, SO_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O e Na_2O , utilizando os métodos de espectrofotometria de absorção atómica com chama (FAAS), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e gravimetria.

A exactidão do método foi verificada através da análise do material de referência de calcário KH, onde foi boa na determinação de Fe e K por FAAS, com valores de erro relativo percentual de 3.09 e 7.14, respectivamente e não boa na determinação de Ca e Mg com valores de erro relativo percentual de 12.6 e 16.6, respectivamente. Para o método de XRF, a exactidão foi muito boa na determinação do Fe e Na, com valores de erro relativo de 5.64 e 2.78%, respectivamente. A precisão dos resultados obtidos na determinação de CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O em geral variou de muito boa a boa, com %RSD variando de 0.024 a 10 no material de referência e nas amostras, com excepção da dos resultados dos sulfatos que se atingiu 32 de %RSD.

A comparação dos resultados obtidos, através do teste ANOVA unimodal, entre amostras da mesma região, num nível de significância de 95%, mostrou não haver diferença significativa para todos os parâmetros, excepto para os resultados do SO_3 das amostras de Inharrime.

O CaO em todas as amostras analisadas apresenta-se em teores inferiores ao especificado ($\geq 44.8\%$). Este óxido é fundamental no processo de formação dos constituintes do clínquer, pelo que se deve fazer presente na matéria-prima em teores elevados a fim de garantir que se formem os produtos da clinquerização. Os resultados obtidos das análises mostram que K_2O , Na_2O , SO_3 , MgO das amostras de Magude, estão dentro dos parâmetros especificados. Contudo, os calcários analisados não apresentam qualidades para serem utilizados na indústria do cimento, por causa do teor em CaO que é baixo.

Glossário das abreviaturas/símbolos

A: absorvância

$C_{(ppm)}$: concentração em partes por milhão

c: número de colunas (ANOVA)

DNG: Direcção Nacional de Geologia

E: emissão

Er: erro relativo

F: Fischer

fg: factor gravimétrico

f_{dil} : factor de diluição

FAAS: espectrofotometria de absorção atómica com chama

FC: fotometria de chama

H: amostras provenientes de Magude

H_0 : hipótese nula

H_a : hipótese alternativa

IN: amostras provenientes de Inharrime

LEM: Laboratório de Engenharia de Moçambique

LOD: limite de detecção

m: número de grupos (amostras)

m_a : massa da amostra

nm: nanómetros

m_{ppdo} : massa do precipitado

MS: média dos quadrados

n: número de determinações (réplicas)

P: peso

P.R: perda ao rubro

r: número de linhas (ANOVA)

%RSD: desvio padrão relativo percentual

R: réplica

R.I: resíduo insolúvel

SS: soma de quadrados

s: desvio padrão amostral

s_r : desvio padrão entre duas réplicas

T: grande total (ANOVA)

t_{calc} : t calculado

t_{crit} : t crítico

t: factor de student

TGA: análise termogravimétrica

V: volume

XRF: espectrometria de fluorescência de raios-X

λ : comprimento de onda

μ : valor certificado

\bar{x} : média experimental

2T: teste bilateral

v: número de graus de liberdade

Índice do conteúdo

1. Introdução	1
2. Objectivos	2
3. Metodologia do trabalho.....	3
4. Enquadramento geográfico e geológico das áreas em estudo	4
4.1. Depósito da região de Magude	4
4.2. Depósito da região de Inharrime.....	6
5. Calcários	8
5.1. Definição e origem.....	8
5.2. Propriedades físico-químicas	9
5.3. Classificação dos calcários	9
5.4. Impurezas contidas nos calcários.....	10
5.5. Análise química dos calcários.....	11
5.6. Usos e especificações dos calcários.....	15
5.6.1. Especificações do calcário para a produção do cimento	16
6. Parte experimental	18
6.1. Material, reagentes e equipamentos.....	18
6.2. Lavagem do material.....	20
6.3. Material de referência	20
6.4. Colheita das amostras	21
6.5. Preparação das amostras para análise pelo método de XRF (discos prensados).....	21
6.6. Determinações gravimétricas.....	22
6.6.1. Determinação da perda ao rubro (P.R.)	22
6.6.2. Determinação do resíduo insolúvel incluindo a sílica (R.I.+SiO ₂)	23

6.6.3. Determinação da sílica	24
6.6.4. Determinação dos sulfatos sob a forma de SO_3	25
6.7. Determinações por FAAS	26
6.7.1. Solubilização da amostra e do material de referência	26
6.7.2. Preparação das curvas de calibração	28
6.7.3. Condições experimentais do trabalho	29
7. Apresentação dos resultados e tratamento estatístico dos dados	31
7.1. Análise gravimétrica.....	31
7.2. Espectrofotometria de absorção atômica	33
7.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X	38
7.4. Comparação dos resultados obtidos com os certificados no material de referência.....	39
7.4.1. Teste-t para a comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os certificados no material de referência	41
7.4.2. Teste ANOVA unimodal para a comparação dos valores obtidos entre amostras da mesma região.....	42
8. Discussão	44
9. Conclusões.....	51
10. Recomendações.....	53
Referências Bibliográficas	54

Índice de tabelas

Tabela 1: Classificação dos calcários em função do teor em CaCO_3	10
Tabela 2: Composição química (em percentagem) de alguns calcários estudados pelos autores apresentados na tabela e especificações segundo CILEK.....	17
Tabela 3: Composição química do material de referência de calcário KH.....	20
Tabela 4: Resumo da preparação dos padrões de Mg.....	28
Tabela 5: Resumo da preparação dos padrões de Ca.....	28
Tabela 6: Resumo da preparação dos padrões de Fe	29
Tabela 7: Resumo da preparação dos padrões de K	29
Tabela 8: Condições experimentais do trabalho	30
Tabela 9: Resultados de P.R., R.I., SO_3 e SiO_2 em amostras de Inharrime	32
Tabela 10: Resultados de P.R., R.I., SO_3 e SiO_2 em amostras de Magude.....	32
Tabela 11: Resultados dos teores do CaO no material de referência e nas amostras	34
Tabela 12: Resultados dos teores do MgO no material de referência e nas amostras	35
Tabela 13: Resultados dos teores em Fe_2O_3 nas amostras e no material de referência	36
Tabela 14: Resultados dos teores em K_2O nas amostras e no material de referência.....	37
Tabela 15: Resultados dos teores (em percentagem) dos óxidos dos elementos analisados por XRF.....	38
Tabela 16: Resultados obtidos no material de referência e os seus erros relativos (Er).....	39
Tabela 17: Resultados das percentagens de recuperação no material de referência.....	40
Tabela 18: Valores do LOD dos elementos analisados por FAAS.....	40
Tabela 19: Comparação dos valores obtidos experimentalmente pelo método de FAAS com os certificados no material de referência	41
Tabela 20: Comparação dos valores obtidos experimentalmente pelo método de XRF com os certificados no material de referência	41
Tabela 21: Comparação dos resultados da P.R.	42

Tabela 22: Fórmulas para o cálculo em ANOVA unimodal.....	43
Tabela 23: Resultados do cálculo da ANOVA para a P.R. em amostras de Inharrime	43
Tabela 24: Resultados do teste ANOVA de comparação dos resultados entre amostras	43

Índice de figuras

Figura 01: Mapa geológico da região de Magude (Fonte: dr. Vicente Manjate, DNG).....	5
Figura 02: Localização geográfica da região de Magude (Fonte: dr. Vicente Manjate, DNG).....	6
Figura 03: Mapa geológico da região de Inharrime (Fonte: dr. Vicente Manjate, DNG)	7

Índice de anexos

ANEXO - A: Curvas de calibração dos elementos analisados e absorvâncias das amostras	b
ANEXO - B: Fórmulas utilizadas para efectuar os cálculos.....	o
ANEXO - C: Dados para os cálculos gravimétricos	r
ANEXO - D: Preparação de soluções operacionais.....	t

1. Introdução

A matéria-prima mineral industrial é essencial para o desenvolvimento económico. A melhoria de infra-estruturas, o desenvolvimento da construção civil e o crescimento do sector industrial requerem um controlo seguro dos materiais de construção.

O calcário e outras rochas carbonatadas são matérias-primas extremamente valiosas, muito utilizados na indústria química, embora a construção civil e o fabrico do cimento sejam os seus principais consumidores. As estratégias de avaliação de reservas específicas nacionais ou regionais dos calcários precisam envolver mais que uma avaliação geológica básica e devem incluir determinações laboratoriais de propriedades físicas, mecânicas, químicas e mineralógicas da rocha. A avaliação precisa incluir uma comparação com especificações nacionais ou internacionais para cada fim (HARRISON, 1992), por isso, numerosos ensaios têm sido realizados para determinar a qualidade dos calcários e a presença de componentes indesejáveis, de modo a avaliar-se a sua aplicabilidade em diferentes campos da indústria.

Para o conhecimento da composição química dos calcários é imprescindível a realização de análises químicas mediante o uso de várias técnicas e equipamentos existentes para o efeito.

Este trabalho integra-se no projecto de identificação de novas fontes de matérias-primas para a produção do cimento, levado a cabo pelo Laboratório de Engenharia de Moçambique, que é um órgão sob tutela do Ministério das Obras Públicas e Habitação, responsável pelo controlo da qualidade dos materiais de construção, em termos de sua composição química.

Neste trabalho pretende-se determinar os óxidos Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SiO_2 e SO_3 , assim como os parâmetros perda ao rubro (P.R.) e resíduo insolúvel (R.I.) em amostras de calcários pelos métodos de FAAS, XRF e gravimetria e, em função dos resultados obtidos, avaliar a possibilidade de aplicação desta valiosa matéria-prima na produção do cimento, por comparação dos teores obtidos com os especificados e reportados por alguns autores.

2. Objectivos

Geral

- ü Determinar os parâmetros de controlo de qualidade em amostras de calcários com vista a avaliar a possibilidade da sua aplicação na produção do cimento por comparação dos teores obtidos com os especificados.

Específicos

- ü Determinar os teores de CaO, MgO, K₂O e Fe₂O₃ por FAAS no material de referência;
- ü Determinar os teores de CaO, MgO, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ por XRF no material de referência;
- ü Determinar o resíduo insolúvel, a perda ao rubro, o SO₃ e o SiO₂ pelo método gravimétrico em amostras de calcários;
- ü Determinar os teores de CaO, MgO, K₂O e Fe₂O₃ por FAAS e por XRF; e de Na₂O, Al₂O₃ e SiO₂ por XRF em amostras de calcário;
- ü Comparar os teores experimentais entre os pontos de amostragem através do teste estatístico ANOVA unimodal.

3. Metodologia do trabalho

Para a realização do presente trabalho, seguiu-se a seguinte metodologia:

ü Pesquisa bibliográfica;

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de materiais em várias fontes tais como livros, revistas científicas e artigos, livros de química analítica e manuais de funcionamento do equipamento.

ü Realização das experiências laboratoriais

Consistiu na lavagem do material, preparação das amostras, dos padrões e das soluções operacionais; Leitura das concentrações e das absorvâncias dos padrões, das amostras e do material de referência.

ü Tratamento dos resultados obtidos;

Consistiu no tratamento estatístico dos dados e discussão e interpretação dos resultados.

ü Redacção do relatório final.

4. Enquadramento geográfico e geológico das áreas em estudo

Em Moçambique, o calcário tem sido explorado como matéria-prima para a indústria de construção (por exemplo na produção de cimentos). Cerca de metade dos calcários e calcários dolomíticos são do Cretácico e Quaternário. Segundo CÍLEK (1989), nas Formações de Cheringoma e de Jofane, a sul de Moçambique, ocorrem calcários puros. Os depósitos da área de Chire e de Canxixe-Maringué são reconhecidos como contendo calcários puros de qualidade elevada (LACHELT, 2004 citado por CUMBE, 2007).

Os calcários sedimentares são abundantes nas formações mesozóicas e cenozóicas de Moçambique. Destas, as mais produtivas são as do Terciário. É disso exemplo a formação de Salamanga, que ocorre a *sul* de Maputo, a formação de Cheringoma, a noroeste da Beira e ao longo do rio Búzi, a formação de Jofane, que se estende ao longo do troço jusante do rio Save e a sul do mesmo rio (AFONSO e MARQUES, 1998).

Dos jazigos de calcários acima referidos, salientam-se os que ficam perto dos centros dos consumidores: depósitos de Cheringoma, de Salamanga, do Búzi e de Inharrime, e ainda as ocorrências em Magude, Mapulanguene, Sábiè, Massingir, Vilankulo, Pemba, Mocímboa da Praia e Nacala (AFONSO e MARQUES, 1998; LACHELT, 2004).

4.1. Depósito da região de Magude

O distrito de Magude está localizado na parte norte da província de Maputo e faz fronteiras a *norte* com os distritos de Chókwè e Bilene Macia na província de Gaza, a *sul* com o distrito de Moamba, a *este* com o distrito da Manhiça e a *oeste* com a República da África do Sul. Com uma superfície de 7010 km² e uma população estimada em cerca de 62434 habitantes (em 2002), o distrito de Magude tem uma densidade populacional bastante baixa, estimada em 9 habitantes/km² (MINISTÉRIO DA ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, *perfil do distrito de Magude*, 2005).

As figuras 1 e 2 apresentam os locais de ocorrências dos calcários no distrito de Magude e a localização geográfica do mesmo, respectivamente.

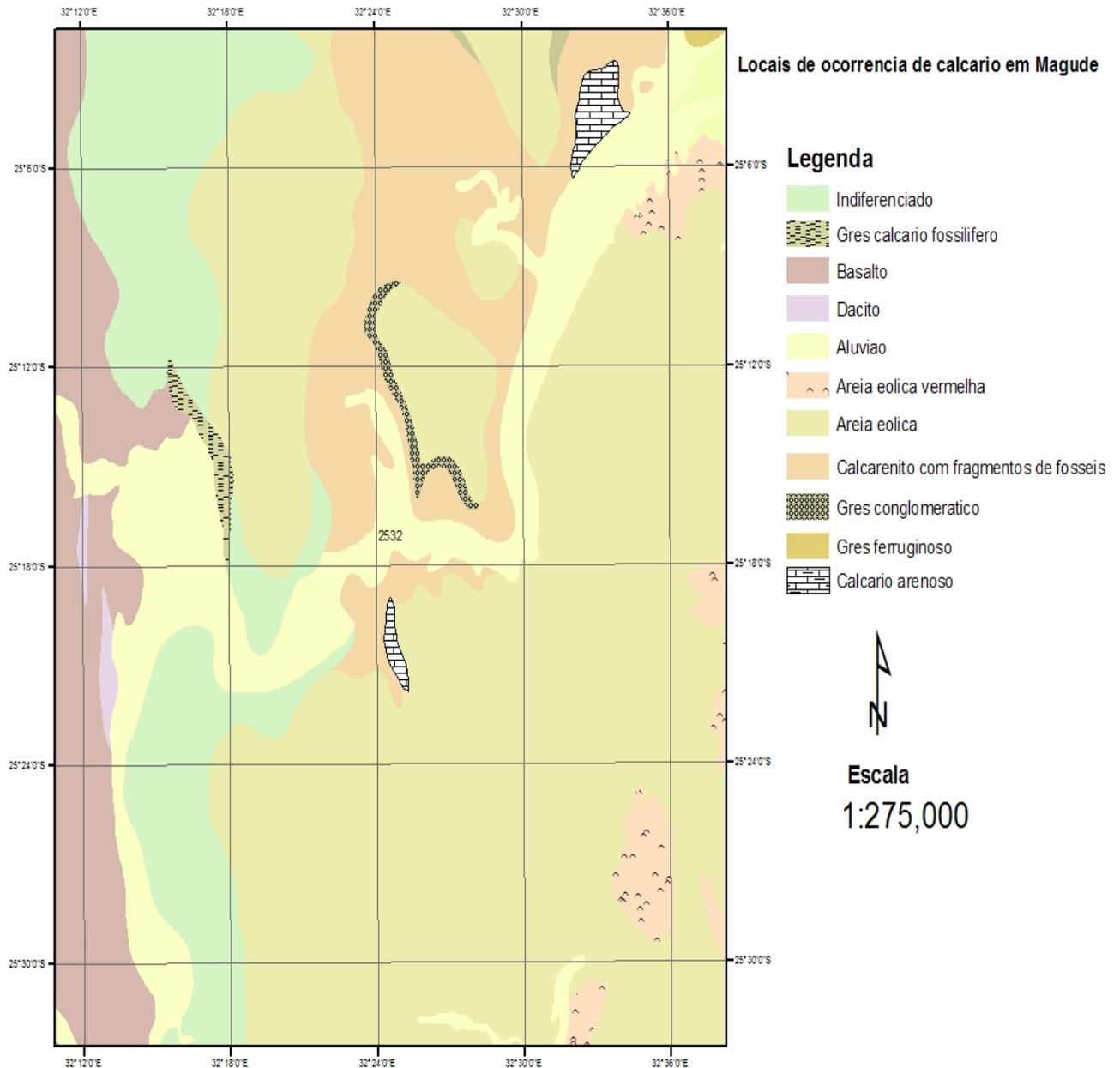


Figura 01: Mapa geológico da região de Magude (Fonte: dr. Vicente Manjate, DNG)



Figura 02: Localização geográfica da região de Magude (Fonte: dr. Vicente Manjate, DNG)

4.2. Depósito da região de Inharrime

O distrito de Inharrime fica situado a sul da província de Inhambane, e tem como limites, a norte o distrito de Jangamo, a *sul* o distrito de Zavala, a *este* o Oceano Índico e a *oeste* os distritos de Panda e Homoíne. Apresenta uma superfície de 2744 Km² e um clima tropical seco, no interior e húmido à medida que se caminha para a costa. Os solos da zona litoral são permeáveis e favoráveis à agricultura e os da zona interior são franco-arenosos e areno-argilosos (MINISTÉRIO DA ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, *perfil do distrito de Inharrime*, 2005)

Na província de Inhambane vários depósitos de calcários consistem principalmente em calcários arenosos, não obstante, diferentes ocorrências destes calcários para o ramo da construção, ainda não foram investigadas (LACHELT, 2004).

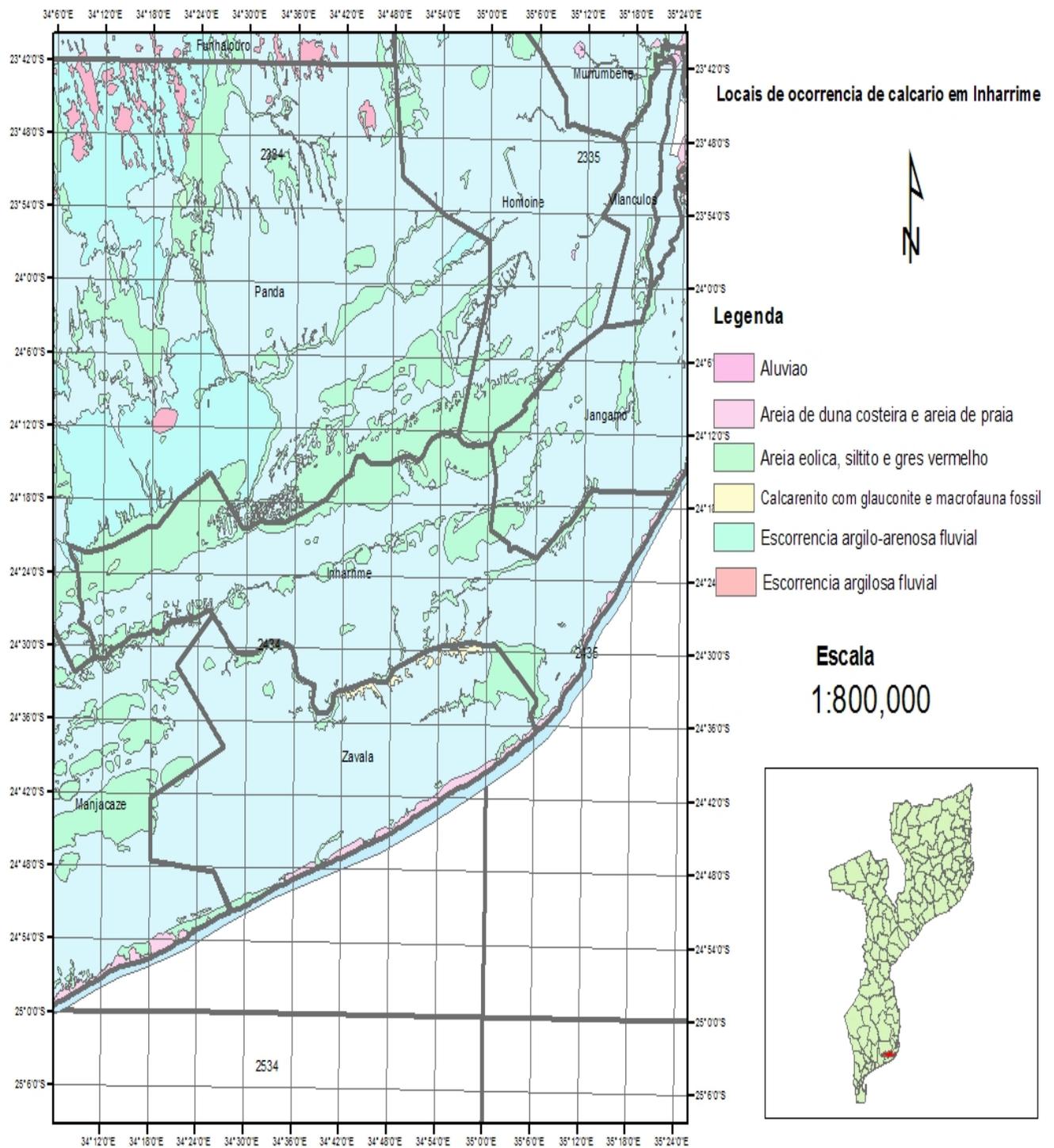


Figura 03: Mapa geológico da região de Inharrime (Fonte: dr. Vicente Manjate, DNG)

5. Calcários

5.1. Definição e origem

Calcários são rochas sedimentares constituídas essencialmente por carbonato de cálcio (aragonite ou calcite). Quando o mineral predominante é a dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, a rocha calcária é denominada calcário dolomítico (Da COSTA, 1998; BLYTH, 1967).

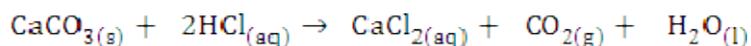
O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. O cálcio é um dos elementos mais comuns, estimado em 3 a 4% da crosta terrestre, todavia, quando constituinte dos calcários tem origem nas rochas ígneas. Por meio das actividades de erosão e corrosão, incluindo a solução de ácidos carbónicos ou outros de origem mineral, as rochas são desintegradas e o cálcio em solução é conduzido para o mar por meio da drenagem das águas. Após atingir o oceano, parte do carbonato de cálcio dissolvido precipita-se, em decorrência da sua baixa solubilidade na água marinha. A evaporação e as variações de temperatura podem reduzir o teor de dióxido de carbono contido na água, causando a precipitação do carbonato de cálcio em consequência das condições de saturação. O carbonato de cálcio depositado, segundo esse procedimento, origina um calcário de alta pureza química. Também por processo químico de deposição, formam-se calcários como travertino, turfa calcária, estalactites e estalagmites, muito comuns nas cavernas (HARRISON, 1992; SELLEY, 2000, KRANKOVIC, 2004; HALLAM, 1964).

Entretanto, a maior parte do calcário existente hoje é de origem orgânica. O cálcio disponível em solução, seguindo a precipitação química, é utilizado por uma variedade de vidas marinhas tais como corais, foraminíferos, moluscos e equinodermos, para formar conchas de calcário que se acumulam no fundo do mar. Tais estruturas são praticamente de carbonato de cálcio puro e são, frequentemente, encontradas intactas em calcários como greda e marga. Os sedimentos de calcário derivados desse processo podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, silicosos ou siltes ferruginosos que afectam a composição química e a natureza do calcário resultante. O tamanho e forma das partículas de calcário, decorrentes das condições de pressão, temperatura e acção de solvente, às quais a deposição foi exposta, são factores que

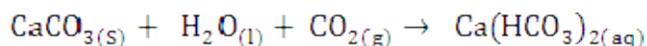
influenciam as características físicas da rocha (HARRISON, 1992; SELLEY, 2000; Da COSTA, 1998).

5.2. Propriedades físico-químicas dos calcários (Da Costa, 1998),

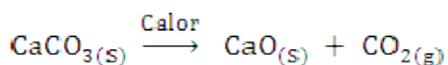
- Baixa dureza (3) e densidade (2.71 g/cm^3);
- São brancos quando puros, mas podem ser acastanhados, amarelos, cinzentos;
- Fazem efervescência com os ácidos;



- São solúveis nas águas gasocarbónicas;



- Decompõem-se por acção do calor.



5.3. Classificação dos calcários

O conteúdo do carbonato de cálcio pode ser utilizado para classificar os calcários. Na tabela 1 apresenta-se a classificação dos calcários em função do teor em CaCO_3 (% p/p):

Tabela 1: Classificação dos calcários em função do teor em CaCO_3

Tipo de calcário	% CaCO_3
Calcário rico	96-100
Calcário margoso	90-96
Marga calcária	75-90
Marga	40-75
Marga argilosa	10-45
Argila margosa	4-10
Argila	0-4

Fonte: SEQUEIRA, A.; FRADE, D. e GONÇALVES, P., fornecido por Júlio Mugadue (Universidade Pedagógica)

5.4. Impurezas contidas nos calcários

As impurezas dos calcários variam muito em tipo e quantidade, entretanto merecem exame, sob o aspecto económico, se elas afectam a utilidade da rocha. Essas impurezas acompanham o processo de deposição do CaCO_3 ou ocorrem em estágios posteriores à deposição. Desse modo, surgiram as impurezas dos calcários, as quais podem ser factores limitantes ao aproveitamento económico dos mesmos, essencialmente quando utilizados para fins industriais.

As principais impurezas contidas nos calcários são sílica, argilas, fosfato, carbonato de magnésio, gesso, glaucotina, fluorite, óxidos de ferro e magnésio, sulfuretos, siderite, sulfato de ferro, dolomite e matéria orgânica entre outros (HARRISON, 1992; SAMPAIO e ALMEIDA, 2005; HALLAM, 1964).

Os compostos de ferro no calcário são prejudiciais à sua aplicação para vários fins industriais como cerâmicos, de tintas, papel, plásticos, borracha, além de outros. Na obtenção de cal, essas impurezas raramente são prejudiciais, desde que um produto final muito puro não seja exigido. Em geral, os compostos de ferro estão na forma de limonite (hidróxido férrico) e pirite. Hematite, marcasite e outras formas de ferro são encontradas no calcário, porém atípicas (SAMPALIO e ALMEIDA, 2005).

Os compostos de sódio e potássio são raramente encontrados nos calcários e não constituem objecções ao uso da rocha, salvo se produtos finais com elevada pureza sejam exigidos. Os

compostos de enxofre e fósforo (sulfuretos, sulfatos e fosfatos) são impurezas prejudiciais aos calcários. Nas indústrias metalúrgicas são exigidos calcários puros para uso, em geral, como fundentes e os teores de enxofre e fósforo não devem ultrapassar os valores de 0,03 e 0,02%, respectivamente (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

5.5. Análise química dos calcários

Muitas aplicações industriais dos calcários requerem um controlo do nível das impurezas específicas (tais como SiO_2 , MgO e Fe_2O_3) e assim, são necessárias análises químicas das matérias-primas para avaliar a sua qualidade. Deste modo, o teor em carbonato de cálcio nos calcários é fundamental em muitas aplicações industriais e um método simples para determinar este componente é um valioso procedimento para avaliar a sua pureza. Idealmente, o método deve ser rápido, simples, preciso e capaz de dar reprodutibilidade dos resultados (HARRISON, 1992; SAMPAIO e ALMEIDA, 2005)

Uma análise química completa deveria ser levada a cabo por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), embora possam ser utilizados outros métodos químicos tais como a fotometria de chama, a espectrofotometria de absorção atómica e a gravimetria, se possível. Uma análise típica dos calcários deve incluir as determinações de CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO , S, F, Cu, Pb e Zn. Para certos fins específicos (por ex. algumas pesquisas de interesse geoquímico) são também necessárias análises para a determinação de As, Cr e Co ou de outros elementos-traço (HARRISON, 1992). Os métodos normalmente utilizados no Laboratório de Engenharia de Moçambique para a análise química dos calcários são a espectrofotometria de absorção atómica com chama (FAAS), fotometria de chama (FC), gravimetria e volumetria.

O conhecimento dos elementos maiores, menores e –traço em calcários e outras rochas carbonatadas é importante por diversas razões, por exemplo, as reacções de precipitação e de dissolução, os processos de cimentação, bem como a presença de detritos em calcários e dolomites, podem ser monitorados através da determinação de elementos-traço específicos. De

acordo com JOHNSON et al. (1986), um estudo recente mostrou que a abundância de alguns elementos-traço em calcários pode ser utilizada para determinar a sua proveniência.

AUDU e MUHAMMAD (2007) efectuaram análises químicas de 13 amostras de calcários provenientes de diferentes locais da Nigéria, a fim de avaliar a sua pureza, tendo utilizado os seguintes métodos: gravimetria, fotometria de chama (FC) e espectroscopia de absorção atômica. Para determinar o R.I., sílica, óxidos combinados, Ca e Mg, foi utilizado o método gravimétrico e os resultados constam na tabela 2. De acordo com estes dois autores, a perda ao rubro pode ser considerada como sendo um critério primário de avaliação da pureza dos calcários, sendo que os calcários com valores de P.R. relativamente elevados apresentam um grau de pureza elevado e possuem altos teores em material carbonatado e vice-versa, embora de acordo com STEWART (2001) citado por AUDU e MUHAMMAD (2007), a perda não deve ser considerada como critério de pureza, porque existem em rochas, álcalis carbonatados que também sofrem a decomposição pelo aquecimento. AUDU e MUHAMMAD (2007) concluíram que o teor médio do CaCO_3 , em percentagem, é de 93.01 ± 4.47 e as amostras analisadas, eram puras.

CHATTOPADHYAY (1995) determinou álcalis por FC em 95 materiais geológicos de matrizes diferentes, incluindo calcários, com o objectivo de otimizar as condições instrumentais de análise, em termos de supressor de ionização, utilizando a espectrofotometria de absorção atômica e a espectrometria de fluorescência de raios-X como métodos de referência. Para a determinação do sódio e do potássio sob a forma dos seus óxidos, utilizou como supressores de ionização, La a 1000 ppm e Rb a 2000 ppm, respectivamente. Este autor refere que, quando a matriz de uma dada amostra geológica é desconhecida, não convém utilizar o método de espectrometria de fluorescência de raios-X e concluiu que os métodos de fotometria de chama e absorção atômica eram os melhores na determinação dos álcalis, dado que o seu grau de ionização é insignificante.

COUTO (1973) realizou estudos químicos de diversas amostras de calcário provenientes de diferentes partes do Brasil, a fim de avaliar a sua qualidade e a aplicabilidade na indústria do cimento e na agricultura, tendo efectuado para cada uma delas as seguintes determinações:

humidade, perda ao rubro, resíduo insolúvel, do Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO . Ele descreveu que não fizera determinações de Cr, Mn, Li, K, Na, Ti e P pelo facto destes elementos estarem presentes em calcários em teores desprezíveis e também por estes serem de pouca significação para o propósito a que se destinavam os calcários das regiões estudadas. Ele utilizou a volumetria de complexação na determinação de Ca e Mg; a gravimetria na determinação de resíduo insolúvel (R.I.), perda ao rubro (P.R.) e Al_2O_3 ; a espectroscopia de absorção molecular na determinação de Fe_2O_3 , respectivamente. Os resultados das análises dos calcários com características apropriadas para a produção do cimento estão apresentados na tabela 2.

LOZANO e BERNAL (2005) prepararam materiais de referência com materiais geológicos de matrizes diferentes, utilizando o método de espectrometria de fluorescência de raios-X com comprimento de onda dispersivo (WD-XRF). Dentre os materiais por eles determinados, destacam-se os calcários e dolomites provenientes de diferentes locais do México. Para tal, eles prepararam material de referência com amostras e construíram as curvas de calibração concentração vs sinal. Fez-se a determinação de elementos maiores e -traço em quatro materiais de referência, a fim de testar a fiabilidade da calibração realizada. Os resultados desta experiência mostraram que as amostras analisadas tinham qualidade para serem aplicadas como material de referência (KANE et al., 2005 citado por LOZANO e BERNAL, 2005). Os calcários utilizados nesta experiência apresentam a seguinte composição química da tabela 2.

HETTIPATHIRANA et al. (2005) estudaram os erros obtidos na análise química dos calcários utilizando a técnica de discos fundidos. Segundo eles, na espectrometria de fluorescência de raios-X, a técnica de preparação dos discos fundidos com boratos é utilizada para minimizar as diferenças granulométricas e efeitos da matriz. A fusão dos constituintes da amostra a altas temperaturas pode provocar a perda ou aumento do peso da amostra. Por exemplo, H_2O , CO_2 e O_2 podem ser perdidos durante a fusão e, por isso, não se fazem presentes em análises com o método de XRF com discos fundidos. Deste estes autores sugerem a introdução de um factor de correcção durante o cálculo, correspondente aos omponentes voláteis da amostra.

A determinação de carbonatos em matéria orgânica e em materiais geológicos por perda ao rubro, não é uma técnica nova. De acordo com DEAN (1974), ela tem sido muito usada para estimar a quantidade de CO₂ em rochas carbonatadas e em outros sedimentos.

As técnicas termoanalíticas são definidas como sendo métodos nos quais se mede a variação de uma certa propriedade física em função do tempo ou da temperatura. Como um caso particular das técnicas termoanalíticas, a termogravimetria (TGA) é a que acompanha a variação da massa da amostra em função do tempo (com a temperatura constante), ou em função da temperatura. Esta técnica tem sido utilizada em análises químicas dos calcários e do cimento, como mostram alguns trabalhos. Por exemplo, HEIRI et al. (2001) determinaram o conteúdo de carbonatos em sedimentos orgânicos, pelo método termogravimétrico. Estes autores em concordância com GALLE et al. (1960) sustentaram com base nos estudos laboratoriais que, o processo de perda ocorria em duas etapas: a primeira, entre 500 – 550°C, onde todo o carbono em sedimentos orgânicos se transforma em CO₂ e a segunda, entre 900 – 1000°C, onde o CO₂ se liberta.

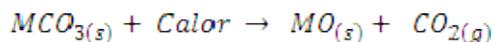
DEAN (1974) determinou igualmente o conteúdo de CO₂ em rochas carbonatadas e sedimentares por TGA. Ele defende que a P.R. também ocorre em duas etapas, sendo que a perda de peso entre 100 e 550°C corresponde à quantidade de carbono orgânico e entre 550 e 1000°C se liberta o CO₂ correspondente ao carbonato dos minerais. Ele descreveu ainda que a P.R. pode ocorrer a temperaturas entre 700 a 750 °C se a dolomite se fizer presente na rocha carbonatada.

DEAN (1974) concluiu que o método tem as vantagens de ser simples, facilmente adaptável e de se poder analisar uma série de amostras ao mesmo tempo. Refere ainda que o método tem uma larga aplicabilidade quando se trata de rochas carbonatadas.

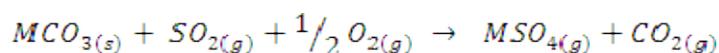
COUTO (1973) determinou a humidade e a P.R. pelo método TGA em amostras de calcário e em função destes dois parâmetros, determinou o conteúdo em CO₂. A determinação do CO₂ foi pela diferença de perda de peso a 1025°C e 105°C.

ÁVILA et al. (2007) estudaram os parâmetros de Arrhenius na reacção de adsorção de SO₂ pelos calcários dolomíticos e calcíticos, utilizando o método termogravimétrico. A adsorção do SO₂

pelos calcários pode-se traduzir no seguinte esquema, dado pela reacção de calcinação dos calcários formados basicamente por CaCO_3 e MgCO_3 é representada pela equação:



Os óxidos de cálcio e de magnésio (MO) resultantes da calcinação, quando expostos ao SO_2 , reagem produzindo principalmente sulfatos de cálcio e magnésio (MSO_4), conforme o esquema da reacção que se segue:



ÁVILA et al. (2007) descrevem ao longo da sua pesquisa que este processo pode ser utilizado no reaproveitamento do SO_2 que em algumas indústrias é emitido para a atmosfera. Referem também que este processo pode ser utilizados para minimizar os índices de poluição, em termos de óxidos de enxofre.

Para a realização das experiências, ÁVILA et al. (2007) utilizaram calcários, cuja composição química está apresentada na tabela 2, determinada pelo método de espectrometria de emissão atómica (ICP-AES).

5.6. Usos e especificações dos calcários

As propriedades físicas, mineralógicas e químicas das rochas carbonatadas são largamente utilizadas em muitos sectores da indústria. Contudo o principal uso dos calcários é na construção civil, como agregado ou na produção do cimento. Segundo SAMPAIO e ALMEIDA (2005) e HARRISON (1992), os calcários são usados:

- ü Na produção do cimento Portland;
- ü Na produção de cal (CaO);
- ü Na correcção de pH dos solos para a agricultura;
- ü Como fundentes em metalurgia;
- ü No fabrico de vidro, papéis e plásticos;
- ü Na indústria cerâmica;
- ü Na purificação de água e no tratamento de efluentes;

ü Como pedra ornamental.

5.6.1. Especificações do calcário para a produção do cimento

É muito difícil encontrar um calcário que reúna todas as características exigidas para a fabricação do cimento. O calcário deve ter teor elevado de carbonato de cálcio, baixos teores de sílica, óxidos de ferro e alumínio, em particular, baixos teores de carbonato de magnésio que é muito comum nos calcários (AMBROSIO, 1974 citado por SAMPAIO e ALMEIDA, 2005). A tabela 2 apresenta as características em termos de composição química das matérias-primas utilizadas em algumas indústrias. Das pesquisas feitas ao longo trabalho, encontraram-se alguns dos requisitos exigidos aos calcários para a produção do cimento, em termos de sua composição química. De salientar que alguns elementos como MnO e P₂O₅, não foram determinados neste trabalho, porque não foram recomendados pelo LEM, embora pudessem enriquecer as respostas das exigências apresentadas na tabela 2.

Alguns dos requisitos exigidos aos calcários para a produção do cimento estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Composição química (%p/p) dos calcários estudados por alguns autores

Autor	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅	R.I.	P.R.	Aplicação
CILEK (1989) ^{e)}	≥44.8	≤3.3	-	-	-	≤0.5		≤2.5	≤0.3	≤0.1	-	-	Produção do Cimento
CIMENTO ITAMBÉ (2008) ^{a)}	47.82	2.08	1.83	0.96	6	0.06	0.4	0.37	-	-	-	40.52	
	40.38	1.23	1.1	0.66	3.76	0.22	0.18	0.01	-	-	-	40.38	
	49.8	1.48	0.71	1.47	6.75	0.12	0.1	1.1	-	-	-	38.55	
TSIVILIS et al. (2004) ^{d)}	53.36	1.47	0.15	0.17	0.61	0	0.02	-	-	-	-	43.54	
LOTHENBACH et al. (2005)	55	1.8	0.3	0.3	0.8	<0.01	<0.01	-	-	-	-	43.4	
SCHNELLRATH et al. (2001)*	47.4	1.19	1.37	1.26	9.4	0.12	0.26	0.1	-	-	-	37.35	
AUDU e MUHAMMAD	46.08-54.85	0.44-10.92	0.00-0.188	0.178-0.622	0.94-2.51	0.012-0.296	0.049-0.270	-	-	-	1.43-2.73	40.97-47.24	Avaliação da pureza
ÁVILA et al. (2007) ^{b)}	49.48	0.58	0.47	3.5	-	-	0.11	-	0.67	-	-	-	c)
LOZANO E BERNAL (2005)	55.52	0.29	0.153	<0.006	0.07	<0.03	<0.05	-	0.011	<0.004	-	-	d)
DEPÓSITO DE CHERINGOMA**	49.9	0.92	2.98	0.92	5.30	-	-	-	-	-	-	-	Produção do cimento
DEPÓSITO DE BÚZI**	54.80	0.49	0.36	0.23	0.92	-	-	-	-	-	-	-	
DEPÓSITO DE SALAMANGA**	43.88	0.71	19.70	3.15	7.47	0.67	0.19	-	-	-	-	-	
DEPÓSITO DE INHAMBANE**	49.99	-	1.24		2.11	-	-	-	-	-	-	-	
COUTO (1973)	40.9-50.97	0.05-4.07	0.55-4.91	0.19-8.00	-	-	-	-	-	-	0.25-14.32	-	
	46.66-53.6	0.40-2.50	0.28-9.18	0.22-2.32	-	-	-	-	-	-	2.58-8.42	-	

- a) Cimentos Itambé (2008) – composição química das diferentes matérias-primas utilizadas nesta indústria (Brasil); b) Valores convertidos a partir dos teores dos respectivos elementos c) Calcários estudados no processo de absorção do SO₂ pelos calcários d) Calcários estudados na preparação do material de referência para o método de XRF. e) Este autor especifica ainda que as percentagens de **quartzo+argila** não devem superar **3%** (Moçambique). f) Calcários estudados em Atenas.

*citados por SAMPAIO e ALMEIDA (2005); Matéria-prima utilizada em algumas indústrias do Brasil

**Dados extraídos de AFONSO e MARQUES (1998)

6. Parte experimental

6.1. Material, reagentes e equipamentos

Material

- Balões volumétricos de vidro de 50, 100 e 250 mL;
- Copos de precipitação de 250 e 400 e 600 mL;
- Espátula;
- Cadinhos de Teflon;
- Cadinhos de platina;
- Almofariz;
- Exsicador;
- Pipetas graduadas e volumétricas;
- Provetas;
- Pinça;
- Varetas de vidro;
- Balões contentores para conservar as amostras;
- Vidros de relógio;
- Cápsulas de porcelana;
- Tripés;
- Triângulos;
- Papéis de filtro n^o 40, 41 e 42;
- Rede com amianto

Reagentes

- Na₂S₂O₇;
- H₂SO₄ concentrado a 98%, d=1.84g/mL, Glassworld;
- LaCl₃.7H₂O, Glassworld;
- HCl concentrado a 32%, Rochelle Chemicals;
- HCl concentrado a 37%, d=1.19g/mL, Merck;

- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka-Garantie;
- CaCO_3 , BDH Chemicals Ltd;
- HF a 48%, $d=1.12\text{g/mL}$, Glassworld;
- Cera Licowax C micropowder, N, N'-Bisestearoiletilenodiamida, Ametek;
- Solução padrão de Fe a 1000 ppm, SMM Instruments;
- Solução padrão de Al a 1000 ppm, SMM Instruments;
- Solução padrão de Ca a 1000 ppm, SMM Instruments;
- Solução padrão de Mg a 1000 ppm, SMM Instruments;
- Solução padrão de Na a 1000 ppm, SMM Instruments;
- Solução padrão de K a 1000 ppm, SMM Instruments;

Equipamento

- Espectrofotômetro de Absorção atômica com chama, Shimadzu AA6800 ;
- Espectrofotômetro de fluorescência de raios-X, ARL 9800 XP;
- Prensa hidráulica de 10 toneladas, Specac;
- Balança analítica, Adam Max 450g, $d=0.001$;
- Balança técnica, Mettler PC 2000 $e=0.01$
- Mufla, Carbolite AAF 1100;
- Estufa;
- Banho de areia;

- Banho-maria;
- Peneiros ASTM com 90 μ m;
- Bico de Bunsen (Propano-Butano);

6.2. Lavagem do material

O material utilizado no presente trabalho foi submetido ao seguinte processo de lavagem:

- ü Lavagem usando a água da torneira e detergente;
- ü Lavagem usando água destilada;
- ü Imersão durante dois dias em HCl a 20% (v/v);
- ü Lavagem com água destilada;
- ü Lavagem durante dois dias com ácido nítrico a 20% (v/v);
- ü Lavagem com água destilada.

Após a lavagem, o material foi seco na estufa.

6.3. Material de referência

Foi utilizado o material de referência KH (Zentrale Geologisches Institute “ZGI”), cuja composição química dos elementos em estudo se apresenta na tabela 3 que se segue:

Tabela 3: Composição química do material de referência de calcário KH

Elemento	Ca	Mg	Fe	Na	K	Si	Al
Teor (%)	33.91	0.434	0.385	0.08	0.34	4.02	1.27

6.4. Colheita das amostras

As amostras foram colhidas no mês de Agosto em duas províncias do extremo sul do país: Maputo e Inhambane. Elas foram colhidas concretamente nos distritos de Magude (província de Maputo) e Inharrime (província de Inhambane), sendo 7 em cada um. As amostras foram colhidas pelos técnicos do laboratório do Laboratório de Engenharia de Moçambique e conservadas em sacos plásticos. As distâncias entre os pontos de amostragem nos dois distritos variou de 10 a 15 metros.

Pré-tratamento da amostra

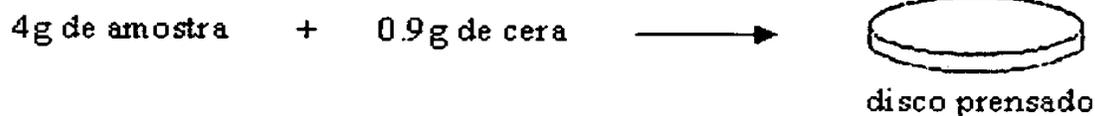
As amostras recolhidas em sacos plásticos, foram posteriormente introduzidas numa estufa a 60 °C até à secura. Depois de secas, foram moídas a uma fracção fina e peneiradas com um peneiro de 90 µm.

Tomou-se a fracção com a granulometria inferior a 90 µm para os ensaios.

6.5. Preparação das amostras para análise pelo método de XRF (discos prensados)

- ü Pesou-se 4g do pó de calcário, previamente peneirado, com uma granulometria inferior a 90µm para um balão plástico;
- ü Juntou-se de seguida 0.9g da cera Licowax C micropowder e agitou-se para homogeneizar;
- ü Levou-se esta mistura para a prensa hidráulica e prepararam-se os discos prensados (pellets) com 32 mm de diâmetro;
- ü Levaram-se os discos prensados para o espectrómetro de fluorescência de raios-X.

Esquema:



6.6. Determinações gravimétricas

6.6.1. Determinação da perda ao rubro (P.R.)

- ü Tarou-se o cadinho de platina vazio, seco e limpo;
- ü Pesou-se cerca de 1,0000g para o cadinho (P_1), tapou-se, colocou-se na mufla à temperatura de $975 \pm 25^\circ\text{C}$, durante 20 minutos;
- ü Decorrido aquele tempo, retirou-se da mufla, deixou-se arrefecer num exsiccador;
- ü Pesou-se o cadinho com o resíduo (P_2);
- ü A percentagem da perda ao rubro foi determinada pela fórmula:

$$\%P.R = \frac{P_1 - P_2}{m_a} \times 100\% \quad (1)$$

onde:

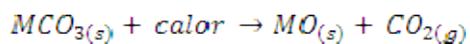
P_1 - é o peso do cadinho com amostra antes da calcinação;

P_2 - é o peso do cadinho com o resíduo após a calcinação;

m_a - é a massa da amostra;

%P.R. - perda ao rubro em percentagem.

a) Esquema do processo



onde:

MCO_3 - é o material carbonatado;

MO - material isento de carbonatos e de outros materiais voláteis eventualmente presentes;

CO_2 - é o dióxido de carbono libertado juntamente com outros materiais voláteis.

6.6.2. Determinação do resíduo insolúvel incluindo a sílica (R.I.+ SiO_2)

- Ø Pesou-se cerca de 0.5000g de calcário para um cadinho de platina e calcinou-se num cadinho de Pt coberto a 950°C na mufla durante 15 minutos;
- Ø Decorrido aquele tempo, transferiu-se o resíduo para uma cápsula de porcelana e humedeceu-se com água destilada;
- Ø Juntou-se 10 mL de HCl concentrado e deixou-se digerir no banho-maria durante 10 minutos;
- Ø Evaporou-se até à secura num banho de areia;
- Ø Aqueceu-se em estufa durante uma hora a 110°C ;
- Ø Juntou-se 10 mL HCl concentrado e deixou-se durante alguns minutos; Adicionou-se igual volume de água e tapou-se a cápsula com um vidro de relógio;
- Ø Deixou-se em banho-maria fervente durante 10 minutos;
- Ø Filtrou-se para um copo de precipitação, com o papel de filtro nº42 e lavou-se com água fria até cerca de 200 a 250 mL;
- Ø Incinerou-se sem deixar inflamar o papel e calcinou-se a 950°C ;
- Ø Pesou-se o cadinho contendo o resíduo.
- Ø O peso do resíduo representa resíduo insolúvel mais sílica.

$$\%(\text{R.I.} + \text{SiO}_2) = \frac{P_2 - P_3}{m_a} \times 100\% \quad (2)$$

onde: $\%(\text{R.I.} + \text{SiO}_2)$ – percentagem do R.I. incluindo a sílica;

P_2 – é o peso do cadinho com a amostra antes da calcinação;

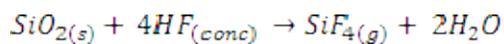
P_3 – é o peso do cadinho com o resíduo após a calcinação;

m_a – é a massa da amostra.

6.6.3. Determinação da sílica

- ü Tratou-se o resíduo obtido anteriormente (item 6.6.2) obtido com 5 mL de HF e duas gotas de H_2SO_4 concentrado;
- ü Deixou-se evaporar no banho de areia até à secura;
- ü Calcinou-se na mufla a 1100°C durante 5 minutos;
- ü Deixou-se arrefecer no exsiccador e pesou-se.

a) Equação da reacção química



b) Expressão dos resultados

A percentagem em SiO_2 , é dada pela fórmula:

$$\%(\text{SiO}_2) = \frac{P_3 - P_4}{m_a} \times 100\% \quad (3)$$

Onde:

P_3 – é o peso do cadinho antes da calcinação;

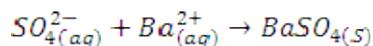
P_4 – é o peso do cadinho após a calcinação;

N.B: O R.I. foi determinado pela diferença entre o resíduo insolúvel incluindo a sílica ($R.I.+SiO_2$) e a sílica (SiO_2).

6.6.4. Determinação dos sulfatos (expressos sob a forma de SO_3)

- ü Pesou-se cerca de 2g da amostra para um copo de precipitação, juntou-se 10 mL de água destilada e agitou-se.
- ü Adicionou-se de seguida 15 mL de HCl (1:1) e aqueceu-se até completa dissolução;
- ü Filtrou-se através do papel de filtro (nº40) e lavou-se cuidadosamente o resíduo com água quente;
- ü Diluiu-se o filtrado até 250 mL com água quente; aqueceu-se até à ebulição e juntou-se gota a gota e com constante agitação, 10 mL de uma solução fervente de $BaCl_2$ a 10%.
- ü Agitou-se bem e deixou-se repousar durante cerca de 18h;
- ü Filtrou-se (papel de filtro nº42) e lavou-se com água destilada fervente;
- ü Calcinou-se o resíduo e pesou-se.

a) Equação da reacção química



b) Expressão dos resultados

O teor de sulfatos, em percentagem, expresso em SO_3 , é calculado pela fórmula:

$$\%SO_3 = \frac{m_{ppdo} \times 0.343}{m_a} \times 100\% \quad (4)$$

onde:

m_{ppdo} - é a massa do precipitado;

0.343 - é o factor gravimétrico de $SO_3/BaSO_4$;

m_a - é a massa da amostra

6.7. Determinações por FAAS

6.7.1. Solubilização da amostra e do material de referência

- Pesou-se cerca de 1g da amostra para um cadinho de Teflon;
- Adicionou-se uma pequena quantidade de água, tapou-se com um vidro de relógio e deixou-se embeber;
- Adicionou-se 10 mL de HCl (1:1) e agitou-se para dissolver todos os componentes solúveis;
- A este cadinho adicionou-se 15 mL de $HClO_4$ (60%) e aqueceu-se num banho de areia até o aparecimento de fumos brancos de $HClO_4$. Continuou-se o aquecimento durante 10 minutos;
- Deixou-se arrefecer, adicionou-se 5 mL do HCl (1:1), 50 mL de água morna e homogeneizou-se;
- Deixou-se repousar para a deposição do material insolúvel;
- Após a deposição, filtrou-se a solução através do papel de filtro nº40 e lavou-se entre 10 a 12 vezes com água destilada morna;
- Transferiu-se o papel de filtro contendo o resíduo para um cadinho de platina e incinerou-se numa chama fraca com o cuidado de não deixar inflamar o papel;

- Aumentou-se a temperatura gradualmente tomando todas as precauções, até que todo o conteúdo ficasse completamente em cinzas;
- A estas cinzas, adicionou-se 2 a 3 gotas do H_2SO_4 (1:1) e 5 mL de HF;
- Aqueceu-se no banho de areia para volatilizar o líquido. Depois de os fumos brancos pararem de se libertar, adicionou-se alguns cristais de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$;
- Tapou-se o cadinho e aqueceu-se com uma chama fraca até que o material que sobrou no cadinho fundisse;
- Deixou-se arrefecer, adicionou-se 10 mL de água e aqueceu-se ligeiramente para a dissolução do resíduo;
- Filtrou-se novamente para o mesmo balão e fez-se o volume com água destilada para 250 mL.
- Usou-se esta solução para a leitura das absorvâncias.

N.B. o material de referência foi solubilizada de forma análoga, mas não se juntou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ pelo facto deste não ter apresentado resíduo no papel de filtro.

6.7.2. Preparação das curvas de calibração

Neste trabalho, utilizou-se o método da curva de calibração e os padrões foram preparados como se mostra nas tabelas 4, 5, 6 e 7.

Curva de calibração do Mg

Tabela 4: Resumo da preparação dos padrões de Mg

Solução	C_{Mg} (ppm)	V_{La} a 50000 ppm (mL)	V_{final} (mL)
Branco	0.0	3	50
Padrão 1	0.5	3	50
Padrão 2	1.0	3	50
Padrão 3	1.5	3	50
Padrão 4	2.0	3	50
Padrão 5	2.5	3	50

Perfez-se o volume com a solução de HCl 1:50

Curva de calibração do Ca

Tabela 5: Resumo da preparação dos padrões de Ca

Solução	C_{Ca} (ppm)	V_{La} a 50000 ppm (mL)	V_{final} (mL)
Branco	0.0	3	50
Padrão 1	2.0	3	50
Padrão 2	4.0	3	50
Padrão 3	6.0	3	50
Padrão 4	8.0	3	50

Perfez-se o volume com a solução de HCl 1:50

Curva de calibração do Fe

Tabela 6: Resumo da preparação dos padrões de Fe

Solução	C_{Fe} (ppm)	V_{final} (mL)
Branco	0.0	50
Padrão 1	1.0	50
Padrão 2	1.5	50
Padrão 3	2.0	50
Padrão 4	2.5	50

Perfez-se o volume com a solução de HCl 1:50

Curva de calibração do K

Tabela 7: Resumo da preparação dos padrões de K

Solução	C_K (ppm)	V_{Ca} a 16000 ppm (mL)	V_{final} (mL)
Branco	0.0	2.5	50
Padrão 1	0.2	2.5	50
Padrão 2	0.4	2.5	50
Padrão 3	0.6	2.5	50
Padrão 4	0.8	2.5	50

Perfez-se o volume com a solução de HCl 1:50

6.7.3. Condições experimentais do trabalho

De modo a controlar os parâmetros instrumentais dos elementos a determinar, utilizou-se o material de referência de calcário KH. Procedeu-se à leitura dos padrões e construíram-se curvas calibração; de seguida, controlou-se os valores dos erros obtidos. A tabela 8 mostra os parâmetros instrumentais usados para a determinação dos elementos estudados por FAAS.

Tabela 8: Condições experimentais do trabalho.

Elemento	λ (nm)	Zona de trabalho (ppm)	Largura da fenda (mm)	Altura do queimador (mm)	Ângulo do queimador (graus)	Fluxo do gás (L/min)	Tipo de chama
Magnésio	285.2	0.05-0.5	0.5	7	0	1.8	Ar/acetileno
Cálcio	422.7	0.3-8	0.5	17	0	6.5	Ar/acetileno
Ferro	248.3	0.3-6	0.2	7	0	2.2	Ar/acetileno
Potássio	766.5	0-20	0.5	7	0	2.0	Ar/aetileno

7. Apresentação dos resultados e tratamento estatístico dos dados

No tratamento estatístico calculou-se para o método de FAAS, a média experimental, o desvio padrão, o desvio padrão entre duas réplicas e o intervalo de confiança da média. Fez-se a comparação dos valores certificados no material de referência com os valores obtidos experimentalmente.

Para todo o tratamento estatístico considerou-se um nível de significância de 95%, utilizou-se a função «LINEST» no MS Excel para determinar o desvio padrão dos resíduos ($s_{y/x}$) e o valor de declive (b), em função dos quais se determinou o LOD.

Para os resultados gravimétricos foram calculados a média experimental, o desvio padrão amostral e %RSD pelas fórmulas em anexo B.

7.1. Análise gravimétrica

As tabelas 9 e 10 apresentam os resultados, em percentagem (p/p), obtidos pelo método gravimétrico referentes às determinações de P.R., R.I., SO₃ e SiO₂ em amostras de Inharrime (IN) e de Magude (H). O valor apresentado nestas tabelas corresponde a uma média de três réplicas e está representado sob a forma de intervalos de confiança, acompanhado dos respectivos valores de %RSD.

Tabela 9: Resultados de P.R., R.I., SO₃ e SiO₂ em amostras de Inharrime

Amostra	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$							
	%P.R	%RSD	%R.I	%RSD	%SO ₃	%RSD	%SiO ₂	%RSD
IN 1	40.8±0.0	0.024	1.69±0.15	3.64	0.052±0.023	14.8	7.02±0.15	0.884
IN 2	39.2±0.3	0.213	2.81±0.10	1.68	0.069±0.056	26.8	7.65±0.11	0.574
IN 3	42.5±0.2	0.136	1.82±0.16	3.54	0.114±0.058	20.4	6.93±0.20	1.17
IN 4	42.4±0.0	0.030	1.33±0.08	2.26	0.123±0.099	26.4	6.00±0.23	1.57
IN 5	41.9±0.2	0.137	2.15±0.13	2.37	0.054±0.039	29.0	6.09±0.23	1.52
IN 6	42.0±0.2	0.118	1.21±0.19	6.33	0.075±0.047	20.5	7.30±0.11	0.625
IN 7	41.9±0.2	0.188	0.999±0.180	7.24	0.080±0.061	25.2	5.64±0.24	1.69
Máx	42.5	0.213	2.81	7.24	0.123	29.0	7.65	1.69
Mín	39.2	0.024	0.999	1.68	0.052	14.8	5.64	0.574

Os teores médios da tabela correspondem à média de três réplicas

Tabela 10: Resultados de P.R., R.I., SO₃ e SiO₂ em amostras de Magude

Amostr a	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$							
	%P.R.	%RSD	%R.I.	%RSD	%SO ₃	%RSD	%SiO ₂	%RSD
H 1	35.1±0.1	0.126	4.32±0.21	1.99	0.032±0.016	16.4	16.2±0.4	0.980
H 2	34.0±0.2	0.195	3.64±0.22	2.08	0.053±0.051	31.9	16.7±0.4	0.864
H 4	29.3±0.0	0.044	8.11±0.23	1.14	0.074±0.018	8.11	28.1±0.4	0.625
H 6	15.2±0.1	0.181	18.5±0.8	1.67	0.115±0.027	7.76	54.3±0.1	0.099
H 7	27.7±0.1	0.075	6.67±0.05	0.277	0.035±0.017	15.8	31.8±0.2	0.229
H 9	30.4±0.2	0.195	7.45±0.07	0.365	0.034±0.005	4.96	22.6±0.2	0.32
H 11	37.5±0.2	0.149	3.82±0.11	1.12	0.056±0.035	20.4	9.77±0.29	1.18
Máx	37.5	0.195	18.5	2.08	0.115	31.9	54.3	1.18
Mín	15.2	0.044	3.64	0.277	0.032	4.96	9.80	0.099

Os teores médios da tabela correspondem à média de três réplicas

7.2. Espectrofotometria de absorção atómica

As tabelas 11, 12, 13 e 14 apresentam os teores dos óxidos de Ca, Mg, Fe e K respectivamente acompanhados dos respectivos valores de intervalos de confiança. De referir que os mesmos foram obtidos pelas fórmulas representadas nos anexos B.

Os resultados foram obtidos pela leitura directa das concentrações no equipamento.

Tabela 11: Resultados dos teores do CaO no material de referência e nas amostras

Amostra	%CaO	%RSD	IC
IN 1	26.6	0.302	27.4±0.3
IN 1R	28.3	0.126	
IN 2	36.6	0.704	36.8±1.2
IN 2R	37.0	0.837	
IN 3	22.9	0.190	22.6±1.1
IN 3R	22.4	1.56	
IN 4	28.1	1.11	25.6±1.7
IN 4R	23.2	1.89	
IN 5	26.2	0.306	26.2±0.2
IN 5R	26.2	0.034	
IN 6	57.6	0.828	57.7±1.9
IN 6R	57.9	0.752	
IN 7	36.9	0.981	36.9±1.1
IN 7R	37.0	0.258	
Máximo	57.9	1.89	-
Mínimo	22.4	0.034	
H 01	39.3	0.763	39.2±0.9
H 01R	39.1	0.174	
H 02	37.7	0.036	37.6±1.2
H 02R	37.5	1.05	
H 04	38.0	0.550	38.3±1.2
H 04R	38.5	0.889	
H 06	20.1	0.237	20.1±0.9
H 06R	20.0	1.42	
H 07	31.0	0.246	31.0±0.5
H 07R	31.1	0.519	
H 09	14.5	1.09	14.5±0.9
H 09R	14.5	1.65	
H 11	34.1	3.25	34.5±3.8
H 11R	34.9	1.64	
Máx	39.3	3.25	-
Mín	14.5	0.036	
KH	42.1	2.15	41.5±3.0
KHR	40.9	1.09	

IC – intervalo de confiança da média; R – réplica; nº de réplicas – 2, nº de leitura por réplica – 2; IN – Inharrime; H – Magude;

KH – material de referência

Tabela 12: Resultados dos teores do MgO no material de referência e nas amostras

Amostra	% (MgO)	%RSD	IC
IN1	9.26	0.043	9.23±0.29
IN1R	9.20	0.344	
IN2	5.06	0.293	5.10±0.32
IN2R	5.14	0.625	
IN3	12.4	0.072	12.5±0.1
IN3R	12.6	0.024	
IN4	9.38	0.200	9.22±0.20
IN4R	9.06	0.142	
IN5	5.62	0.857	5.60±0.45
IN5R	5.58	0.266	
IN6	10.9	0.068	10.5±0.3
IN6R	9.99	0.359	
IN7	17.3	0.664	17.1±1.1
IN7R	16.9	0.204	
Máx.	17.3	0.857	-
Mín.	5.06	0.024	
H01	0.654	1.23	0.646±0.075
H01R	0.639	0.387	
H02	0.772	0.616	0.614±5.14*
H02R	0.455	93.2	
H04	0.723	0.222	0.727±0.082
H04R	0.731	1.23	
H06	0.976	0.746	0.950±0.124
H06R	0.923	1.24	
H07	0.885	0.045	0.751±0.104
H07R	0.618	1.54	
H09	0.607	0.521	0.616±0.033
H09R	0.624	0.277	
H11	0.485	0.581	0.481±0.065
H11R	0.477	1.38	
Máx.	0.976	1.54	-
Min.	0.455	0.045	
KH	0.568	0.246	0.509±0.003
KHR	0.449	0.585	

IC – intervalo de confiança da média; R – réplica; nº de réplicas – 2, nº de leitura por réplica – 2; IN – Inharrime; H – Magude;

KH – material de referência

*os resultados desta amostra foram rejeitados

Tabela 13: Resultados dos teores em Fe_2O_3 nas amostras e no material de referência

Amostra	% Fe_2O_3	%RSD	IC
IN1	0.611	1.08	0.615±0.090
IN 1R	0.619	1.22	
IN 2	0.625	8.32	0.675±0.623
IN 2R	0.724	6.04	
IN 3	0.512	2.40	0.544±0.168
IN 3R	0.576	2.46	
IN 4	0.788	2.73	0.821±0.238
IN 4R	0.855	1.72	
IN5	0.612	1.99	0.641±0.134
IN 5R	0.685	1.16	
IN6	0.400	-	0.424*
IN6R	0.449	-	
IN7	0.556	-	0.599*
IN7R	0.642	-	
Máx.	0.855	8.32	-
Min.	0.400	1.08	-
H01	2.74	0.430	2.81±0.61
H01R	2.87	2.38	
H02	2.68	2.89	2.80±0.91
H02R	2.92	2.20	
H04	0.803	-	0.777*
H04R	0.752	-	
H06	1.32	-	1.42*
H06R	1.53	-	
H07	0.933	-	0.984*
H07R	1.03	-	
H09	1.42	-	1.55*
H09R	1.68	-	
H11	1.31	-	1.41*
H11R	1.51	-	
Máx.	2.92	2.89	-
Min.	0.752	0.430	-
KH	0.572	*	0.567
KHR	0.561	*	

IC – intervalo de confiança da média IC – intervalo de confiança da média; R – réplica; n° de réplicas – 2, n° de leitura por réplica – 2; IN – Inharrime; H – Magude; *Estes dados foram obtidos por uma única leitura no espectrofotómetro

Tabela 14: Resultados dos teores em K₂O nas amostras e no material de referência

Amostra	% K ₂ O	%RSD	IC
IN1	0.282	0.165	0.289±0.002
IN 1R	0.297	0.313	
IN 2	0.221	2.76	0.218±0.055
IN 2R	0.214	0.407	
IN 3	0.199	0.117	0.197±0.103
IN 3R	0.195	5.83	
IN 4	0.128	0.364	0.153±0.009
IN 4R	0.178	0.521	
IN5	0.121	2.69	0.113±0.038
IN 5R	0.105	2.67	
IN6	0.127	5.27	0.124±0.060
IN6R	0.122	0.834	
IN7	0.152	0.383	0.151±0.144
IN7R	0.151	10.6	
Máx.	0.297	10.6	-
Min.	0.105	0.117	
H01	0.377	6.55	0.360±0.219
H01R	0.344	1.60	
H02	0.432	4.70	0.427±0.201
H02R	0.421	2.34	
H04	0.493	1.41	0.497±0.358
H04R	0.502	7.88	
H06	0.707	0.359	0.705±0.142
H06R	0.703	2.22	
H07	0.465	0.437	0.482±0.135
H07R	0.499	3.08	
H09	0.415	0.699	0.418±0.107
H09R	0.421	2.76	
H11	0.272	0.855	0.271±0.049
H11R	0.270	1.81	
Máx.	0.707	7.88	-
Min.	0.270	0.359	
KH	0.383	0.173	0.387±0.040
KH R	0.391	1.14	

IC – intervalo de confiança da média; R – réplica; nº de réplicas – 2, nº de leitura por réplica – 2; IN – Inharrime; H – Magude; KH – material de referência

7.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X

De acordo com as condições de trabalho estabelecidas pela MOZAL, o aparelho foi programado para efectuar uma única leitura das amostras, razão pela qual, os resultados da tabela 15 não apresentam valores de %RSD.

Tabela 15: Resultados dos teores (em percentagem) dos óxidos dos elementos analisados por XRF

Amostra	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
IN 1	47.5	11.8	0.133	2.80	0.454	0.000	12.3
IN 2	55.0	5.81	0.113	2.39	0.404	0.000	13.2
IN 3	43.7	17.2	n.d.	1.85	0.234	0.000	14.2
IN 4	51.7	10.9	n.d.	1.80	0.248	0.000	8.91
IN 5	47.0	14.4	0.021	1.90	0.234	0.000	10.6
IN 6	47.4	14.4	n.d.	1.77	0.264	0.000	9.51
IN 7	51.8	11.3	n.d.	1.69	0.211	0.000	8.50
H 1	52.3	0.587	0.289	4.96	0.660	0.000	21.7
H 2	50.4	0.900	0.330	4.51	0.931	0.000	21.6
H 4	36.7	0.802	0.559	7.94	0.962	0.000	33.6
H 6	8.43	1.51	1.63	14.6	1.09	0.000	56.7
H 7	34.0	0.845	0.524	7.61	0.891	0.000	39.2
H 9	44.9	0.657	0.260	5.51	0.806	0.000	28.6
H 11	60.3	0.418	0.133	3.04	0.517	0.000	16.2
KH	92.9	1.89	0.581	4.95	0.917	0.105	36.1

n.d. – não detectado, n=1, número de leituras por amostra – 1;

7.4. Comparação dos resultados obtidos com os certificados no material de referência

As verificações precisam ser realizadas para garantir que as características de desempenho de um método sejam entendidas e para demonstrar que o método seja cientificamente coerente, sob as condições nas quais ele deve ser aplicado. Essas verificações são colectivamente conhecidas como validação. De acordo com a *Confederação Nacional da Indústria* (2005), a validação de um método estabelece, através de estudos sistemáticos de laboratório, que o método é adequado à finalidade, isto é, as suas características de desempenho são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades do problema analítico. As tabelas 16 e 17 apresentam os resultados obtidos nos materiais de referência, acompanhados de erros relativos e das percentagens de recuperação dos elementos analisados.

Material de referência KH

Tabela 16: Resultados obtidos no material de referência e os seus erros relativos (Er)

Óxido	μ	\bar{x}		Er (%)	
		XRF	FAAS	XRF	FAAS
CaO	47.49	92.9	41.5	95.6*	12.6
MgO	0.723	1.89	0.603	162*	16.6
Fe ₂ O ₃	0.55	0.581	0.567	5.64	3.09
Al ₂ O ₃	2.41	4.95	-	106*	-
Na ₂ O	0.108	0.105	-	2.78	-
K ₂ O	0.413	0.917	0.384	122*	7.14
SiO ₂	8.61	36.1	-	319*	-

μ -valor certificado, Er (%) - erro relativo percentual; *Uma vez que estes elementos apresentam um erro relativo elevado, os resultados não foram validados.

Os resultados obtidos por XRF apresentam valores de erros relativos elevados, o que é atribuído às condições experimentais em que foi realizada a análise. O aparelho não foi calibrado para que cobrisse as zonas das concentrações de interesse por insuficiência de material de referência para a calibração.

Percentagem de recuperação

A tabela 17 apresenta os valores de percentagem de recuperação dos elementos analisados que foram calculados de acordo com a fórmula em anexo B.

Tabela 17: Resultados das percentagens de recuperação no material de referência

Óxido	XRF	FAAS
CaO	-	87.4
MgO	-	82.4
Fe ₂ O ₃	106	103
K ₂ O	-	92.9
Na ₂ O	97.2	-

Limite de detecção dos elementos analisados

A tabela 18 apresenta os valores de limites de detecção dos elementos analisados. Os parâmetros $s_{y/x}$ e b foram obtidos a partir da aplicação «LINEST» no «MS Excel» e foram aplicados na fórmula em anexo B com a qual se determinou o LOD.

Tabela 18: Valores do LOD dos elementos analisados por FAAS

Elemento	$s_{y/x}$	b	LOD (ppm)
Ca	0.010	0.040	0.246
Mg	0.028	0.472	0.059
Fe	0.0009	0.033	0.027
K	0.002	0.141	0.015

7.4.1. Teste-t para a comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os certificados no material de referência

Aplicou-se o teste t para a comparação dos valores experimentais com os certificados no material de referência KH. Neste caso aplica-se um teste de significância onde a veracidade de uma hipótese é denominada hipótese nula H_0 . Ela é formulada no sentido de que não existe diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o valor certificado no material de referência. Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ aceita-se a H_0 e se $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$, rejeita-se H_0 .

De salientar que não se fez a comparação dos resultados certificados e dos obtidos experimentalmente por XRF pelo facto destes não apresentarem valores de %RSD uma vez que o equipamento efectuou uma única leitura para cada amostra (condições de trabalho estabelecidas pela MOZAL).

Tabela 19: Comparação dos valores obtidos experimentalmente pelo método de FAAS com os certificados no material de referência

óxido	μ	\bar{x}	t_{crit}	t_{calc}	Obs	Conclusões
CaO	47.49	41.48	12.71	8.50	Aceita-se a H_0	Não há diferença significativa
MgO	0.723	0.603	12.71	56.6	Rejeita-se a H_0	Há diferença significativa
Fe ₂ O ₃	0.55	0.567	12.71	*	*	*
K ₂ O	0.413	0.3835	12.71	0.0209	Aceita-se a H_0	Não há diferença significativa

t_{crit} ($p=0.05$, $2T$, $\nu=1$)=12.71, $n=2$; número de leitura por réplica=2, μ – valor certificado no material de referência, \bar{x} – média amostral de duas réplicas; *Para este elemento não se apresenta t_{calc} uma vez que se fez uma única leitura no equipamento;

Tabela 20: Comparação dos valores obtidos experimentalmente pelo método de XRF com os certificados no material de referência

óxido	μ	\bar{x}	Ea
Fe ₂ O ₃	0.55	0.581	0.031
Na ₂ O	0.108	0.105	0.003

Ea – o erro relativo

Para os valores obtidos por XRF, fez-se a comparação do Fe e do Na, uma vez que o erro relativo obtido para estes elementos é muito baixo.

7.4.2. Teste ANOVA unimodal para a comparação dos valores obtidos entre amostras da mesma região

A comparação dos resultados obtidos entre amostras da mesma região foi feita com base no teste estatístico ANOVA. Neste teste, utilizaram-se os teores individuais de cada amostra para o cálculo dos somatórios dos quadrados, isto é, utilizou-se a ANOVA unimodal considerando as réplicas.

Com este cálculo, testou-se se os pontos de amostragem apresentavam ou não teores significativamente diferentes. Por se tratar de um cálculo muito longo e com muitos passos, as tabela 21, 22 e 23 apresentam um exemplo do cálculo deste tipo de teste, referente à comparação dos resultados da perda ao rubro P.R..

Tabela 21: Comparação dos resultados da P.R.

Amostra	R1	R2	R3	T_i	T_i^2
IN 1	40.8	40.8	40.8	122.4	14981.76
IN 2	39.3	39.2	39.2	117.7	13853.29
IN 3	42.5	42.5	42.6	127.6	16281.76
IN 4	42.4	42.4	42.4	127.2	16179.84
IN 5	41.9	41.9	42.0	125.8	15825.64
IN 6	41.9	42.0	42.0	125.9	15850.81
IN 7	41.9	41.8	42.0	125.7	15800.49
				T=872.3	108773.6

R – réplicas, IN - Inharrime

A partir dos resultados da tabela 21, preenche-se a tabela 23, conforme indicam as fórmulas da tabela 22. Calculou-se também o somatório dos quadrados individuais, onde se obteve o seguinte resultado:

$$\sum_1 \sum_j x_{ij}^2 = 36257.91$$

Tabela 22: Fórmulas para o cálculo em ANOVA unimodal

Fonte de variação	SS	v	MS	F _{calc}
Entre amostras	$\frac{\sum T_j^2}{n} - \frac{T^2}{N}$	m-1	SS/ v	$\frac{MS_{(entre\ amostras)}}{MS_{(dentro\ das\ amostras)}}$
Dentro de amostras	Por subtração	Por subtração	SS/ v	
Total	$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 - \frac{T^2}{N}$	N-1		

m – número de amostras; n – número de réplicas; N – é o número total de determinações (N=n.m)

Tabela 23: Resultados do cálculo da ANOVA para a P.R. em amostras de Inharrime

Fonte de variação	SS	v	MS	F _{calc}	F _{crit}	Obs	Conclusão
Entre amostras	24.25	6	4.04	1698.07	2.484	F _{calc} >F _{crit}	Há diferença significativa
Dentro de amostras	0.03	14	0.0024				
Total	24.29	20					

N=21, m=7, n=3; F_{crit}(6;14, p=0.05;1T)=2.484

Os valores de F_{crit} e F_{calc} para os outros parâmetros e elementos da tabela 24, foram obtidos de forma análoga.

Tabela 24: Resultados do teste ANOVA de comparação dos resultados entre amostras

Parâmetro/elemento	Inharrime			Magude		
	F _{calc}	F _{crit}	Obs	F _{calc}	F _{crit}	Obs
CaO	149.8	3.866	F _{calc} >F _{crit}	2674.0	3.866	F _{calc} >F _{crit}
MgO	414.07	3.866	F _{calc} >F _{crit}	3.42	3.866	F _{calc} <F _{crit}
Fe ₂ O ₃	12.3	3.866	F _{calc} >F _{crit}	120.5	3.866	F _{calc} >F _{crit}
K ₂ O	34.6	3.866	F _{calc} >F _{crit}	204.9	3.866	F _{calc} >F _{crit}
SiO ₂	169.58	2.484	F _{calc} >F _{crit}	48728.01	2.484	F _{calc} >F _{crit}
SO ₃	1.07	2.484	F _{calc} <F _{crit}	31.5	2.484	F _{calc} >F _{crit}
R.I.	212.76	2.484	F _{calc} >F _{crit}	4650.89	2.484	F _{calc} >F _{crit}
P.R.	1698	2.484	F _{calc} >F _{crit}	67405.3	2.484	F _{calc} >F _{crit}

8. Discussão

Determinação do CaO

Depois de seleccionadas as condições para a determinação do Ca, procedeu-se a sua leitura nos padrões, no material de referência e nas amostras.

A comparação do teor obtido com o certificado no material de referência foi feita com base no teste t de comparação de duas médias, num nível de confiança de 95%, onde se verificou que o resultado obtido não apresentava uma diferença significativa com o certificado, pois $t_{crit} > t_{calc}$.

A precisão foi muito boa e foi controlada com base nos valores de %RSD, variando entre 0.034 e 3.25 nas amostras e no material de referência foi de 1.09 e 2.15 (tabela 11); a exactidão não foi boa, com um erro relativo (Er) de 12.6% (tabela 16). O erro poderia provavelmente ser minimizado alterando as condições instrumentais do equipamento, por exemplo, utilizando a chama óxido nitroso-acetileno, uma vez que na chama ar-acetileno há interferências químicas (ocorre a formação de compostos refratários do cálcio que resistem à dissociação na chama, quando em solução se fizerem presentes os fosfatos, sulfatos, entre outras espécies químicas), embora esta apresente também interferências de ionização. Não se realizou ensaios com a chama ar-acetileno devido a alguns problemas ligados ao funcionamento do equipamento. O teste ANOVA para a comparação dos resultados obtidos pelo método de FAAS, entre amostras da mesma região (tabela 24), num nível de significância de 95% mostrou haver diferença significativa, entre os resultados de CaO em todas as amostras, o que significa que os pontos de amostragem apresentam teores em CaO significativamente diferentes.

Os teores em CaO nas amostras analisadas, variam de 22.4 a 37.0% nas amostras de Inharrime (IN), uma excepção se observa na amostra IN6, cujo teor médio é 57.7% e variam no geral de 31.0 a 39.3% nas amostras de Magude, como mostra a tabela 11 (com excepção das amostras H6 e H9, que apresentam teores de CaO de 20.1 e 14.5%, respectivamente). Os autores apresentados na tabela 2, reportaram teores em CaO nas matérias-primas utilizadas por algumas indústrias de cimento acima de 40%. CILEK (1989), propõe que o teor em CaO, não deve ser inferior a 44.8%. Observando os resultados, vê-se que os teores obtidos no presente trabalho são baixos em relação aos reportados pelos diferentes autores, com excepção da amostra IN6.

O calcário (que consiste em CaCO_3) é a matéria básica no fabrico do cimento; quanto maior o teor em CaCO_3 , maior é a sua aplicabilidade. Durante o processo de clinquerização, o CaO é responsável pela formação de silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$), que são os principais constituintes do clínquer. Observando estes constituintes da clinquerização, nota-se que o cálcio está presente em todos eles, pelo que deve estar em teores elevados na matéria-prima e daí a exigência de matéria-prima de elevada pureza em termos de CaCO_3 . As amostras analisadas apresentam teores baixos em CaO , por isso não podem ser aplicadas no fabrico do cimento, dado que o Ca é o elemento determinante na matéria-prima utilizada no fabrico do cimento.

Determinação do MgO

A comparação dos teores obtido e certificado, num nível de confiança de 95%, evidenciou haver uma diferença significativa entre os dois resultados, isto é, $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$, como se pode ver da tabela 19.

A precisão do método foi muito boa com valores de %RSD, variando de 0.024 a 1.54 nas amostras e de 0.246 e 0.585 no material de referência (tabela 12). Uma excepção se observou na amostra H2, onde o valor de %RSD foi de 93.2, por uma causa desconhecida. A exactidão do método, utilizando o material de referência KH não foi boa, com um erro relativo de 16.6% (tabela 16), provavelmente fosse possível minimizar o erro alterando as condições de trabalho do aparelho. Na chama ar-acetileno há interferências químicas, isto é, podem ter se formado compostos resistentes à dissociação na chama devido a presença de sulfatos ou fosfatos de alguns metais presentes nos calcários. A presença do alumínio também pode ter provocado a formação do complexo $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ que resiste à dissociação na chama ar-acetileno.

Da tabela 24, observa-se que o teste ANOVA mostrou haver uma diferença significativa entre amostras da mesma região, isto é, $F_{\text{crit}} > F_{\text{calc}}$.

Os teores em MgO nas amostras analisadas variam no geral de 5.06 a 12.6% nas amostras de Inharrime (exceptuando a amostra IN7, com teor médio de 17.1%) e de 0.455 a 0.976%, nas amostras de Magude (tabela 12). Observando os intervalos dos teores experimentais apresentados, nota-se que os calcários de Inharrime apresentam teores em MgO muito mais elevados quando comparados com os de Magude. Os teores de MgO reportados pelos autores na tabela 2 em calcários utilizados na produção do cimento variam de 0.05 a 4.7%, mas CILEK (1989) especifica um teor máximo de 3.3% de MgO. As amostras do distrito de Magude, apresentam teores em magnésio dentro do intervalo aceitável e as do distrito de Inharrime, apresentam o teor em MgO fora das especificações para a indústria do cimento (por comparação com os valores apresentados na tabela 2).

No processo de fabrico de cimento, o magnésio entra como impureza juntamente com a matéria-prima, por isso deve-se fazer presente nos calcários em teores muito baixos. Segundo COUTINHO (2006), a presença de MgO sob a forma cristalina, em quantidades acima de 2% provoca a reactividade do cimento.

Determinação do Fe_2O_3

Após a leitura do material de referência e das amostras, observou-se que o valor obtido não diferia do certificado.

Os resultados obtidos pelos métodos FAAS e XRF na análises do material de referência, apresentam uma boa percentagem de recuperação com os resultados 103 e 106, respectivamente (tabela 17). A precisão foi boa, apresentando valores de %RSD nos intervalos de 0.430 a 8.32, nas amostras. A exactidão dos métodos foi muito boa com o Er de 2.97%, para o método FAAS e com o Er de 5.64% para o método de XRF (tabela 16).

A comparação dos resultados obtidos por FAAS entre amostras da mesma região, através da ANOVA, evidenciou uma diferença significativa, isto é, os teores em Fe nas amostras apresentam diferenças significativas entre os pontos de amostragem (tabela 24).

Os resultados obtidos nas amostras de Inharrime, variam de 0.400 a 0.855 (tabela 13) e de 0.021 a 0.133% (tabela 15) para os métodos FAAS e XRF, respectivamente; os resultados das amostras de Magude, variam de 0.611 a 2.92% (tabela 13) e de 0.133 a 1.63% (tabela 15) para os métodos FAAS e XRF, respectivamente. Os resultados obtidos por XRF e por FAAS revelam que as amostras de Inharrime apresentam teores em Fe_2O_3 relativamente baixos em comparação com as amostras de Magude. Uma vez que em ambos os métodos o erro relativo é baixo, deve-se repetir as análises. Os teores reportados pelos autores já citados na tabela 2, variam de 0 a 8.0% e as amostras analisadas apresentam teores em Fe_2O_3 num nível aceitável.

O ferro participa no fabrico do cimento, embora em teores baixos na matéria-prima; ele é adicionado sob a forma de magnetite, juntamente com outros minérios no processo de clinquerização. É o principal responsável pela cor do cimento, quanto menor for a sua concentração, menor será a tonalidade da cor do cimento (COUTINHO, 2006).

Determinação de K_2O

O valor obtido desta determinação é estatisticamente aceite, pois o teste-t para a comparação de duas médias, uma experimental e outra certificada, não evidenciou diferença significativa num nível de confiança de 95% (tabela 19).

A exactidão do método foi muito boa com um Er de 7.14% (tabela 16) e a precisão dos resultados foi observada com base no valor de %RSD que variou de 0.117 e 7.88 nas amostras e no material de referência o Er foi de 0.173 e 1.14% (tabela 14). A tabela 24 mostra os valores de F obtidos através dos resultados de FAAS pelo teste ANOVA, utilizados para comparação. Pode-se notar que os resultados obtidos apresentam diferença significativa entre as amostras da mesma região, isto é, os pontos de amostragem com teores de K_2O significativamente diferentes.

Os teores em K_2O nas amostras de Inharrime variaram de 0.105 a 0.297% e nas amostras de Magude variaram de 0.270 a 0.707% (tabela 14). Os teores reportados da tabela 2, variam de 0.02 a 0.5% (tabela 2). O intervalo obtido dos teores obtidos, concorda com o proposto por CILEK (1989), com excepção da amostra H6 cujo teor médio é 0.705, se se aceitar os resultados

do Na_2O obtidos por XRF (recordar que segundo CILEK, 1989, a soma dos óxidos de Na e K não deve superar 0.5%). As amostras apresentam os teores em K_2O num nível aceitável. O potássio juntamente com outros álcalis são considerados como impurezas no processo de fabrico do cimento, o que significa que devem estar presentes nos calcários em teores mais baixos possíveis.

Determinações gravimétricas

Os resultados obtidos pelo método gravimétrico apresentam em geral uma boa precisão, com valores de %RSD variando de 0.024 a 0.213, para a P.R. (tabelas 9 e 10); 0.277 a 3.64 para o R.I. (com excepção das amostras IN6 e IN7, que apresentam valores de %RSD de 6.33 e 7.24, respectivamente, tabelas 9 e 10); 0.019 e 1.69 para o SiO_2 (tabelas 9 e 10), uma excepção se observa nos resultados de SO_3 , onde ela é má, com valores de %RSD variando de 14.8 a 31.9 (tabelas 9 e 10), exceptuando as amostras IN1, H4, H6, H9, com valores de %RSD baixos. Os valores de %RSD obtidos são elevados, pelo facto de se dosear quantidades muito baixas que estão sujeitas a influências como a do ar, da humidade, entre outros factores que possam afectar as pesagens.

A comparação dos resultados da perda ao rubro, do resíduo insolúvel e da sílica, entre amostra da mesma região, evidenciou diferença significativa, excepto a dos resultados do SO_3 nas amostras de Inharrime, não que apresentaram diferença significativa.

Os valores de P.R. variam de 27.7 a 37.5% em amostras de Magude (com excepção da amostra H6 cujo valor é inferior a este intervalo) e de 39.2 a 42.5% em amostras Inharrime (tabelas 9 e 10). Os valores de P.R. reportados na tabela 2, variam de 37.35 a 47.24% e o ideal seria uma P.R. de 44% se os calcários fossem constituídos unicamente por CaCO_3 . As amostras do distrito de Inharrime apresentam valores de P.R. elevados e num intervalo aceitável.

As amostras de Inharrime apresentam valores de SiO_2 variando de 5.64 a 7.65% e as de Magude, valores variando de 9.80 a 31%, uma excepção é a amostra H6 com resultado médio de SiO_2 de 54.3% (tabelas 9 e 10). A amostra H6 apresenta um teor elevado em sílica, sinal de que esta é

pobre em material carbonatado, o que veio a ser comprovado pelo seu valor de P.R. que é de 15.2% (tabela 10). CILEK (1989) propõe que o teor em argilas e quartzo não deve superar a 3% mas os autores da tabela 2 apresentam valores de %SiO₂ que variam de 0.07 a 9.4%. AFONSO e MARQUES (1998), revelaram que o teor em SiO₂ é 2.11 para as amostras do depósito da região de Inhambane.

O silício entra na composição do cimento de várias formas, destacando-se as seguintes: como impureza dos calcários que são utilizados como matéria-prima e como quartzito, que é introduzido no processo de clinquerização, permitindo que se obtenham cimentos de características pré-determinadas.

Os resultados obtidos das análises apresentam teores de sílica aceitáveis para as amostras de Magude, pois, quando comparados com os teores da tabela 2, encontram-se dentro do intervalo dos teores apresentados. Uma vez que CILEK (1989) não apresenta a especificação para a SiO₂, fez-se a comparação dos teores obtidos neste trabalho e apresentados pelos autores já citados (tabela 2).

Os teores em SO₃ nas amostras são baixos e estão dentro das especificações, variando de 0.052 a 0.123% em amostras Inharrime e de 0.032 a 0.115% em amostras de Magude (tabelas 9 e 10). Os teores em SO₃ aqui apresentados não constituem um obstáculo para o uso desta matéria-prima no fabrico do cimento. Os sulfatos constituem impurezas dos calcários, por isso, eles devem estar em teores baixos.

O R.I. das amostras analisadas variou de 0.999 a 8.11% em todas as amostras, excepto a amostra H6 que superou o valor do intervalo apresentado (tabela 10). A tabela 2 reporta valores de R.I. de alguns calcários utilizados no fabrico do cimento, variando de 0.25 a 14.32%. O resíduo consiste principalmente em SiO₂, por isso, quanto maior for o R.I., maior será também o teor em sílica. É vantajoso que a matéria-prima tenha um teor de R.I. o mais baixo possível. Em geral todas as amostras apresentam percentagens do R.I. num intervalo aceite, quando comparadas com os apresentados na tabela 2 como já se referiu, cujo valor de R.I. é de 18.5%.

O calcário deve ter teor elevado de CaCO_3 , baixos teores de sílica, óxidos de ferro e alumínio, em particular, baixos teores de MgCO_3 que é muito comum nos calcários (AMBROSIO, 1974 citado por SAMPAIO e ALMEIDA, 2005). Os resultados obtidos revelam que os calcários analisados não são de boa qualidade para a produção do cimento; Face aos resultados obtidos, os calcários analisados podem ser utilizados como correctivos do solo, na indústria do açúcar, entre outras aplicações. Os calcários da região de Inharrime podem ser aplicados na obtenção de cal, mas pelos altos teores em MgO , podem ainda ser utilizados para a fabricação de determinado tipo de vidro e na obtenção de magnésio.

Os resultados obtidos pelo método de espectrometria de fluorescência de raios-X apresentam erro relativo muito elevado, devido às condições em que foram realizadas as análises. O equipamento não foi calibrado devidamente por insuficiência de materiais de referência para a calibração. Estes elevados erros não devem contudo, ser atribuídos a condições ligadas ao uso do método porque já se provou em muitos trabalhos que este método dá bons resultados. Por outro lado, no método de FAAS, não se determinou o alumínio devido a alguns problemas ligados ao mau funcionamento do equipamento quando se usa a chama óxido nitroso-acetileno.

9. Conclusões

Após a análise dos resultados pela aplicação de técnicas analíticas, conclui-se que:

A exactidão do método FAAS foi muito boa para o Fe, boa para K e Na, e má para Ca e Mg; a do método XRF foi muito boa para o Na e boa para o Fe.

A precisão dos resultados obtidos por FAAS para a determinação de Ca e Mg foi muito boa e variou de muito boa a boa, na determinação de Fe e K.

A precisão dos ensaios gravimétricos foi muito boa na determinação de P.R. e SiO₂, tendo variado de muito boa a boa na determinação de R.I. enquanto que na determinação de sulfatos ela foi em geral má.

Os resultados das amostras analisadas, num nível de confiança de 95%, apresentam diferenças significativas entre os pontos de amostragem para Mg de Inharrime, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P.R., R.I., CaO e SiO₂ com excepção do SO₃ das amostras de Inharrime e MgO das amostras de Magude, cujos resultados não apresentam uma diferença significativa.

Da análise dos teores conclui-se que:

Os teores nas amostras analisadas variam de 22 a 39%; de 0.455 a 13%, de 0.400 a 2.92%, de 0.105 a 0.707%, e de 5 a 32% para o CaO, MgO, Fe₂O₃, K₂O e SiO₂, respectivamente.

Embora alguns parâmetros se encontrem no intervalo aceitável em termos de teores, é preciso que o teor em CaO esteja em teores suficientemente elevados ($\geq 44.8\%$), pois ele é determinante no processo de clinquerização. As amostras analisadas apresentam teores de K₂O e Na₂O dentro dos parâmetros (K₂O e Na₂O $<0.5\%$), teores de SO₃ e MgO (das amostras de Magude) também dentro dos parâmetros (<2.5 e $<3.3\%$, respectivamente). Os teores em Fe₂O₃ são aceites quando comparados com os reportados pelos autores citados ao longo do trabalho.

Embora os calcários analisados tenham alguns parâmetros dentro das especificações, eles apresentam teores em CaO baixos. O CaO é responsável pela formação dos principais produtos

da clinquerização, pelo que este deve-se fazer presente nos calcários em teores elevados, por isso, as amostras analisadas não apresentam qualidades para serem aplicadas na produção do cimento.

10. Recomendações

Face aos resultados obtidos, recomenda-se que se apliquem outras técnicas de análise química além das aplicadas neste trabalho, com vista a confirmar os baixos teores em CaO nas amostras analisadas, para se ter uma base sólida sobre a qualidade dos calcários analisados.

Recomenda-se também que não se apliquem os calcários analisados na produção do cimento, mas que se apliquem noutras áreas da indústria química que não exigem calcários de elevada pureza em termos de CaCO_3 , como é o caso da agricultura, na correcção do pH dos solos.

Referências Bibliográficas

AFONSO, R. e MARQUES, J. (1998), **Recursos minerais de Moçambique, Contribuição para o seu conhecimento**, 2ª Edição, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa, pp.90-91

AUDU, A. and MUHAMMAD, A. (2007), **Analysis of limestone samples sourced from the middle belt zone of Nigeria**, International Journal of Pure and Applied Sciences, **1** (2): 1-8

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. e MILIOLI, F. (2007), **Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reacção de sorção de dióxido de enxofre pelo calcário**, Quim. Nova, **30** (5): 1275-1281

BLYTH, F. (1967), **A geology for engineers**, 5th Edition, Edward Arnold (publishers) Ltd, London, pp.135-139

CHATTOPADHYAY, P. (1960), **Direct flame atomic absorption spectrophotometric determination of alkalis in geochemical samples**, Talanta, **42**: 1965-1971

CÍLEK, V. (1989), **Industrial minerals of Mozambique**, Geological survey, Prague, p.220

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (2005) **Guia para qualidade em Química Analítica**, Serviço Nacional de aprendizagem Industrial, Departamento Nacional, Brasília

COUTINHO, A. (1971), **Fabrico e propriedades do betão**, Vol.1, Ministério das Obras Públicas, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, SL, pp.123-124

COUTINHO, J. (2002), **Materiais de construção 2**, 1ª parte – ligantes e caldas, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia, Universidade de Porto.

COUTO, C. (1973), **Estudo químico dos minerais do estado do Ceará (calcários e magnesitas)**, Cien. Agron. **3** (1 e 2): 75-82

CUMBE, A. (2007), **O património geológico de Moçambique: Proposta de metodologia de inventariação, caracterização e avaliação**, Tese de mestrado em património geológico e

geoconservação, Departamento de Ciências da Terra, Escola de Ciências, Universidade do Minho

DEAN, W. (1974), **Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods**, Journal of Sedimentary Petrology, **44** (1): 242-248

Da COSTA, J. (1998), **Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico**, 9ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp.129-131

GALLE, O and RUNNELS, R. (1960), **Determination of CO₂ in carbonate rocks by controlled loss on ignition**, Journal of Sedimentary Petrology, **30** (4): 613-618

HALLAN, A. (1964), **Origin of the Limestone-Shale Rhythm in the Blue Lias of England: a composite theory**, The Journal of Geology, **72** (2): 157-169

HARRISON, D. (1992), **Industrial Minerals Laboratory Manual, Limestone**, British Geologic Survey, Technical Report WG/92/29, pp.2-3;

HEIRI, O.; LOTTER, A. and LEMCKE, G. (2001), **Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results**, Journal of paleolimnology, **25**: 101-110

HETTIPATHIRANA T., GREY N., NAIDO R. (2003), **Elimination of analytical error due to the use of catch weights with loss-eliminated alphas in X-ray fluorescence spectrometric analysis of limestone using borate fusions**, Spectrochimica Acta, Part B, **58**: 85-95

JOHNSON, R.; PALMER, C.; DENNEN, K. and HEARN, P. (1986), **Energy-Dispersive X-Ray fluorescence of trace elements in carbonate rocks**, Applied Spectroscopy, **42** (1): 76-79

KIN, F. (1996), **Manual de estatística aplicada a Química Analítica**, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM

KRNKOVIC, P.; POLITO, W.; FILHO, C.; MILIOLI, F. e PAGLIUSO, J. (2004), **O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão**, *Quim. Nova*, **27** (1): 58-61

LACHELT, S. (2004), **The geology and mineral resources of Mozambique**, República de Moçambique, Ministério dos Recursos Minerais e Energia, Direcção Nacional de Geologia

LOTHENBACH, B.; SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. (2008), **Influence of limestone on the hydration of Portland cements**, *Cement and Concrete Research*, **38**: 484-860

LOZANO, R. and BERNAL, J. (2005), **Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace elements analysis**, *Revista Mexicana de Ciências Geológicas*, **22** (3): 329-344

MATILAINEN, R. and TUMMAVUORI, J. (1999), **Determination of SiO₂ in lime mud by gravimetry**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**: 700–704

MILLER, J. and MILLER, J. (2000), **Statistics and chemometrics for Analytical Chemistry**, Pearson education Limited, p. 43

MINISTÉRIO DA ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, Perfis Distritais. **Perfil do distrito de Inharrime, província de Inhambane**, República de Moçambique, 2005, p.2, disponível em www.govnet.gov.mz

MINISTÉRIO DA ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, Perfis Distritais: **Perfil do distrito de Magude, província de Maputo**, República de Moçambique, 2005, p.2 disponível em www.govnet.gov.mz

OBIJUNWA and NWACHUKWU (2000) **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, **170**, (3-4): 427-431

SAMPAIO, A. e ALMEIDA, S. (2005), **Dolomito e calcário**, Comissão técnica para elaboração do livro, Rio de Janeiro, pp. 330-331, www.cetem.gov.br/publicacao/CTS/CT005-132-00.pdf

SELLEY, R. (2000), **Applied Sedimentology**, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, pp.394-395

SEQUEIRA, A.; FRADE, D.; GONÇALVES, P. [S.A], **Cal hidráulica-um ligante para a reabilitação**, Portugal (fornecido por Júlio Mugadue, Universidade Pedagógica)

TSIVILLIS, S.; CHANIOTAKIS, E.; BADOGIANNIS, E.; PAHOULAS, G. and ILIAS A. (1999), **A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements**, *Cement and Concrete Composites*, **21**: 107-116

ANEXOS

ANEXO - A: Curvas de calibração dos elementos analisados e absorvâncias das amostras

Tabela A-1: Resultados experimentais para curva de calibração do Ca

Solução	C _{Ca} (ppm)	A	%RSD
Branco	0.0	0.0152	37.9423
Padrão 1	2.0	0.1134	1.6828
Padrão 2	4.0	0.1954	2.0265
Padrão 3	6.0	0.2596	0.8442
Padrão 4	8.0	0.3454	0.2252

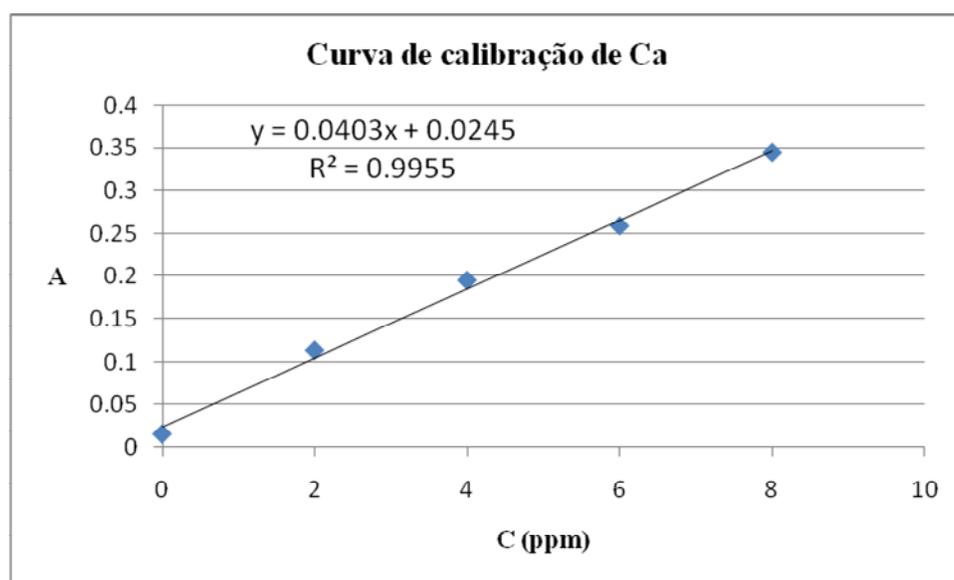


Tabela A-2: Cálculo do teor em CaO nas amostras

Amostra	m_a (g)	V amostra (mL)	A	f_{dil}	C_{ca} lida	%CaO
IN1	1.0002	200	0.2108	200	4.7467	26.6
In 1R	1.0002	200	0.2249	200	5.0642	28.3
IN 2	1.0004	250	0.1872	200	5.2317	36.6
IN 2R	1.0000	250	0.1911	200	5.2840	37.0
IN 3	1.0002	200	0.1930	200	4.0917	22.9
IN 3R	1.0002	200	0.2086	200	4.0008	22.4
IN 4	1.0003	200	0.2228	200	5.0169	28.1
IN 4R	1.0003	200	0.1838	200	4.1387	23.2
IN5	1.0004	200	0.2082	200	4.6881	26.2
IN 5R	1.0000	200	0.2078	200	4.6791	26.2
IN6	1.0005	250	0.2101	200	8.2330	57.6
IN6R	1.0005	250	0.1898	200	8.2880	57.9
IN7	1.0003	250	0.1840	200	5.2730	36.9
IN7R	1.0001	250	0.2476	200	5.2922	37.0
H01	1.0001	250	0.1699	200	5.6171	39.3
H01R	1.0005	250	0.1928	200	5.5896	39.1
H02	1.0008	250	0.2170	200	5.3969	37.7
H02R	1.0009	250	0.1365	200	5.3638	37.5
H04	1.0010	250	0.1527	200	5.4409	38.0
H04R	1.0000	250	0.1568	200	5.5098	38.5
H06	1.0010	250	0.1578	100	5.7548	20.1
H06R	1.0010	250	0.1820	100	5.7355	20.0
H07	1.0003	200	0.1084	200	5.5400	31.0
H07R	1.0008	200	0.1200	200	5.5593	31.1
H09	1.0002	200	0.2882	100	5.1821	14.5
H09R	1.0009	200	0.3040	100	5.1876	14.5
H11	1.0003	200	0.1594	200	6.0935	34.1
H11R	1.0002	200	0.1777	200	6.2367	34.9
KH	0.2005	100	0.2645	100	5.9579	41.6
KHR	0.2003	100	0.2540	100	5.7196	40.0

Tabela A-3: Desvios e limites de confiança dos resultados de CaO

Amostra	%CaO	%RSD	X	s_r	s	$\frac{t_{crit} \times s}{\sqrt{n}}$
IN1	26.6	0.3018	27.4	0.003	0.0897	0.3
IN1R	28.3	0.1258				
IN2	36.6	0.7036	36.8	0.011	0.402	1.2
IN2R	37.0	0.8374				
IN3	22.9	0.1903	22.6	0.016	0.355	1.1
IN3R	22.4	1.5573				
IN4	28.1	1.1111	25.6	0.022	0.561	1.7
IN4R	23.2	1.8856				
IN5	26.2	0.3057	26.2	0.003	0.081	0.2
IN5R	26.2	0.0340				
IN6	57.6	0.8276	57.8	0.011	0.646	1.9
IN6R	57.9	0.7517				
IN7	36.9	0.9809	36.9	0.010	0.375	1.1
IN7R	37.0	0.2580				
H1	39.3	0.7626	39.2	0.008	0.307	0.9
H1R	39.1	0.1742				
H2	37.7	0.0361	37.6	0.011	0.396	1.2
H2R	37.5	1.0529				
H4	38.0	0.5497	38.3	0.010	0.400	1.2
H4R	38.5	0.8890				
H6	20.1	0.2372	20.1	0.014	0.289	0.9
H6R	20.0	1.4198				
H7	31.0	0.2456	31.0	0.006	0.178	0.5
H7R	31.1	0.5186				
H9	14.5	1.0893	14.5	0.020	0.287	0.9
H9R	14.5	1.6514				
H11	34.1	3.2473	34.5	0.036	1.26	3.8
H11R	34.9	1.6422				
KH	42.1	2.1520	41.5	0.024	1.00	3.0
KHR	40.9	1.0879				

Tabela A-4: resultados experimentais para a curva de calibração de Mg

Solução	$C_{Mg^{2+}}$ (ppm)	A	%RSD
Branco	0.0	0.0228	1.5473
Padrão 1	0.5	0.2428	0.3495
Padrão 2	1.0	0.4529	0.5308
Padrão 3	1.5	0.7433	0.1142
Padrão 4	2.0	0.9212	0.5911
Padrão 5	2.5	1.2106	0.2512

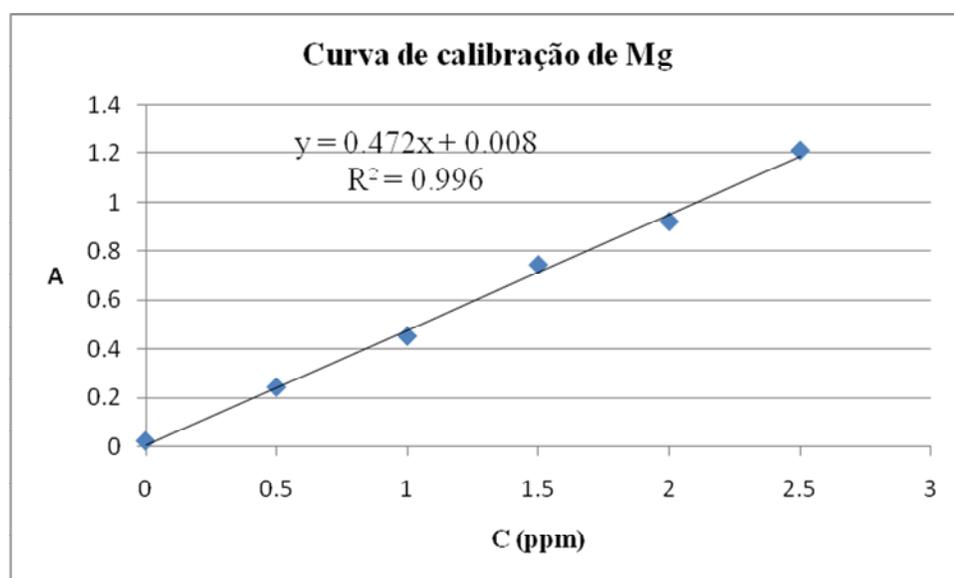


Tabela A-5: Resultados das amostras e do material de referência

Sample	m_a (g)	$V_{amostra}$	f_{dil}	A	C_{Mg} lida	%	%RSD
IN1	1.0002	200	200	0.6624	1.3888	9.26	0.0427
IN1R	1.0002	200	200	0.6584	1.3804	9.20	0.3437
IN2	1.0004	250	200	0.2897	0.6074	5.06	0.2929
IN2R	1.0000	250	200	0.2942	0.6168	5.14	0.6249
IN3	1.0002	200	200	0.8894	1.8647	12.4	0.0716
IN3R	1.0002	200	200	0.9012	1.8895	12.6	0.0235
IN4	1.0003	200	200	0.6712	1.4073	9.38	0.2002
IN4R	1.0003	200	200	0.6486	1.3599	9.06	0.1417
IN5	1.0004	250	100	0.6438	1.3498	5.62	0.8567
IN5R	1.0000	250	100	0.6386	1.3389	5.58	0.2658
IN6	1.0005	250	200	0.6251	1.3106	10.9	0.0679
IN6R	1.0005	250	200	0.572	1.1993	9.99	0.3585
IN7	1.0003	250	200	0.9906	2.0769	17.3	0.6639
IN7R	1.0001	250	200	0.9685	2.0306	16.9	0.2044
H01	1.0001	250	10	0.7485	1.5693	0.654	1.2281
H01R	1.0005	250	10	0.7315	1.5337	0.639	0.3867
H02	1.0008	250	10	0.8842	1.8538	0.772	0.6157
H02R	1.0009	250	10	0.5218	1.0940	0.455	93.2058
H04	1.0010	250	10	0.8282	1.7364	0.723	0.2220
H04R	1.0000	250	10	0.8364	1.7536	0.731	1.2343
H06	1.0010	250	10	1.1187	2.3455	0.976	0.7459
H06R	1.0010	250	10	1.0578	2.2178	0.923	1.2434
H07	1.0003	200	10	1.2660	2.6543	0.885	0.0447
H07R	1.0008	200	10	0.8844	1.8543	0.618	1.5430
H09	1.0002	200	10	0.8691	1.8222	0.607	0.5207
H09R	1.0009	200	10	0.8932	1.8727	0.624	0.2771
H11	1.0003	200	10	0.6938	1.4546	0.485	0.5809
H11R	1.0002	200	10	0.6830	1.4320	0.477	1.3770
KH	0.2005	100	5	0.6525	1.3636	0.568	0.5852
KHR	0.2003	100	5	0.5174	1.0777	0.449	0.2460

Tabela A-6: Parâmetros estatísticos para o MgO

Amostra	%	%RSD	s_r	média	s
IN 1	9.26	0.0427	0.004	9.23	0.03
IN 1R	9.20	0.3437			
IN 2	5.06	0.2929	0.007	5.10	0.04
IN 2R	5.14	0.6249			
IN 3	12.4	0.0716	0.001	12.5	0.0
IN 3R	12.6	0.0235			
IN 4	9.38	0.2002	0.002	9.22	0.02
IN 4R	9.06	0.1417			
IN 5	5.62	0.8567	0.009	5.60	0.05
IN 5R	5.58	0.2658			
IN 6	10.9	0.0679	0.004	10.5	0.04
IN 6R	9.99	0.3585			
IN 7	17.3	0.6639	0.007	17.1	0.1
IN 7R	16.9	0.2044			
H 1	0.654	1.2281	0.013	0.646	0.008
H 1	0.639	0.3867			
H 2	0.772	0.6157	0.932	0.614	0.572
H 2R	0.455	93.2058			
H 4	0.723	0.2220	0.013	0.727	0.009
H 4R	0.731	1.2343			
H 6	0.976	0.7459	0.015	0.950	0.014
H 6R	0.923	1.2434			
H 7	0.885	0.0447	0.015	0.751	0.012
H 7R	0.618	1.5430			
H 9	0.607	0.5207	0.006	0.616	0.004
H 9R	0.624	0.2771			
H 11	0.485	0.5809	0.015	0.481	0.007
H 11R	0.477	1.3770			
KH	0.568	0.5852	0.006	0.509	0.003
KH R	0.449	0.2460			

$n=2$, $t(n=2, p=0.05, 1T)= 12.71$

Tabela A-7: resultados experimentais para a curva de calibração do K

Solução	$C_{Ca^{2+}}$ (ppm)	A*	%RSD
Branco	0.0	0.0031	9.1240
Padrão 1	0.2	0.0328	0.2153
Padrão 2	0.4	0.0599	2.8331
Padrão 3	0.6	0.0851	0.4985
Padrão 4	0.8	0.1180	0.0600

*média de duas leituras

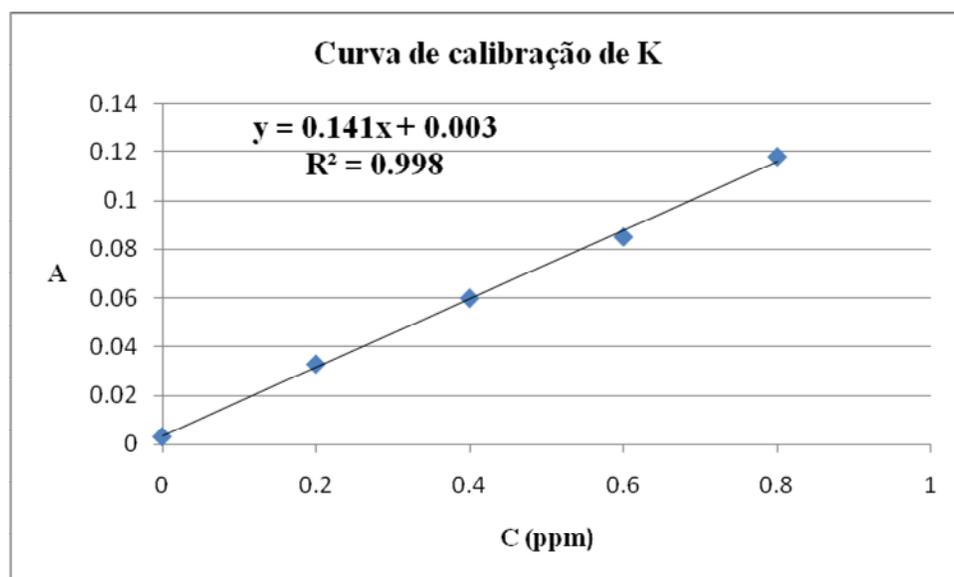


Tabela A-8: Determinação do K_2O

Amostra	m amostra (g)	V amostra (mL)	A	f_{dil}	C_K (ppm)
IN1	1.0002	200	0.0857	20	0.5844
IN 1R	1.0002	200	0.0905	20	0.6171
IN 2	1.0004	250	0.0538	20	0.3669
IN 2R	1.0000	250	0.0522	20	0.3559
IN 3	1.0002	200	0.0606	20	0.4132
IN 3R	1.0002	200	0.0594	20	0.4050
IN 4	1.0003	200	0.0389	20	0.2653
IN 4R	1.0003	200	0.0543	20	0.3703
IN5	1.0004	200	0.0737	10	0.5026
IN 5R	1.0000	200	0.0636	10	0.4337
IN6	1.0005	250	0.0617	10	0.4207
IN6R	1.0005	250	0.0594	10	0.4050
IN7	1.0003	250	0.0739	10	0.5039
IN7R	1.0001	250	0.0733	10	0.4998
H01	1.0001	250	0.0918	20	0.6260
H01R	1.0005	250	0.0838	20	0.5714
H02	1.0008	250	0.1053	20	0.7180
H02R	1.0009	250	0.1027	20	0.7003
H04	1.0010	250	0.1202	20	0.8196
H04R	1.0000	250	0.1221	20	0.8326
H06	1.0010	250	0.1378	25	0.9397
H06R	1.0010	250	0.1370	25	0.9342
H07	1.0003	200	0.1132	25	0.7719
H07R	1.0008	200	0.1216	25	0.8292
H09	1.0002	200	0.1011	25	0.6894
H09R	1.0009	200	0.1025	25	0.6989
H11	1.0003	200	0.0827	20	0.5639
H11R	1.0002	200	0.0822	20	0.5605
KH	0.2005	100	0.0469	20	0.3191
KH R	0.2003	100	0.0478	20	0.3253

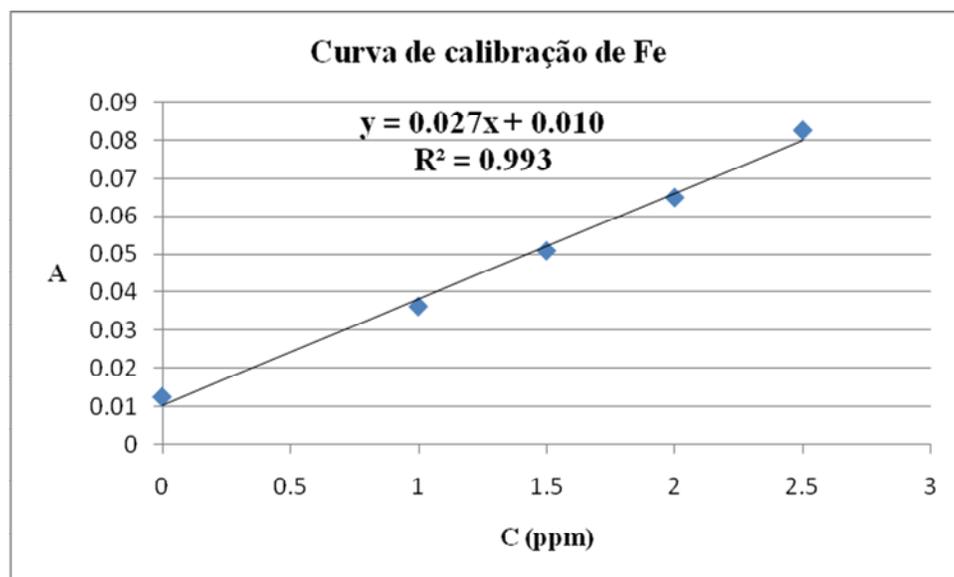
Tabela A-9: Parâmetros estatísticos para K₂O

Amostra	%K ₂ O	%RSD	media	s _r	s	$\frac{t_{crit} \times s}{\sqrt{n}}$
IN 1	0.282	0.1650	0.289	0.004	0.001	0.002
IN 1R	0.297	0.3125				
IN 2	0.221	2.7626	0.218	0.028	0.006	0.055
IN 2R	0.214	0.4068				
IN 3	0.199	0.1166	0.197	0.058	0.012	0.103
IN 3R	0.195	5.8281				
IN4	0.128	0.3636	0.153	0.006	0.001	0.009
IN 4R	0.178	0.5209				
IN 5	0.121	2.6864	0.113	0.038	0.004	0.038
IN 5R	0.105	2.6683				
IN 6	0.127	5.2718	0.124	0.053	0.007	0.060
IN6R	0.122	0.8340				
IN 7	0.152	0.3827	0.151	0.106	0.016	0.144
IN 7R	0.151	10.6114				
H 1	0.377	6.5509	0.361	0.067	0.024	0.219
H 1R	0.344	1.6023				
H 2	0.432	4.7006	0.427	0.053	0.022	0.201
H 2R	0.421	2.3410				
H 4	0.493	1.4119	0.497	0.080	0.040	0.358
H 4R	0.502	7.8760				
H 6	0.707	0.3591	0.705	0.023	0.016	0.142
H 6R	0.703	2.2202				
H 7	0.465	0.4374	0.482	0.031	0.015	0.135
H 7R	0.499	3.0807				
H 9	0.415	0.6994	0.418	0.029	0.012	0.107
H 9R	0.421	2.7594				
H 11	0.272	0.8550	0.271	0.020	0.005	0.049
H 11R	0.270	1.8054				
KH	0.383	0.1727	0.387	0.012	0.005	0.040
KHR	0.391	1.1417				

Fe

Tabela A-10: resultados experimentais para curva de calibração do Fe

Solução	C _{Fe} (ppm)	A	%RSD
Branco	0	0.0162	1.7459
Padrão 1	1.0	0.0374	2.2688
Padrão 2	1.5	0.0540	1.1774
Padrão 3	2.0	0.0710	0.4983
Padrão 4	2.5	0.0885	0.7990



Fe

Tabela A-11: resultados experimentais para curva de calibração do Fe

Solução	C _{Fe} (ppm)	A	%RSD
Branco	0	0.0124	1.7039
Padrão 1	1.0	0.0362	2.9341
Padrão 2	1.5	0.0508	0.6953
Padrão 3	2.0	0.0649	1.5253
Padrão 4	2.5	0.0825	0.1714

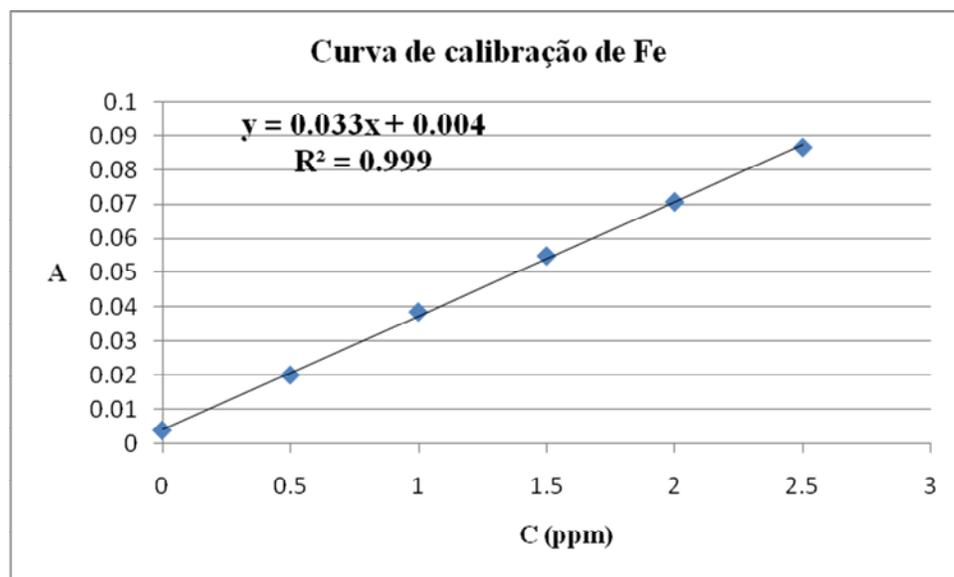


Tabela A-12: Determinação do Fe_2O_3

Amostra	m amostra (g)	V amostra (mL)	A	f_{dil}	C_{Fe} (ppm)	% Fe_2O_3
IN1	1.0002	200	0.0857	50/3	1.2837	0.611
IN 1R	1.0002	200	0.0905	50/3	1.3005	0.619
IN 2	1.0004	250	0.0544	50/3	1.0509	0.625
IN 2R	1.0000	250	0.0548	50/3	1.2164	0.724
IN 3	1.0002	200	0.0458	50/3	1.0763	0.512
IN 3R	1.0002	200	0.0524	50/3	1.2108	0.576
IN 4	1.0003	200	0.0511	20	1.3790	0.788
IN 4R	1.0003	200	0.0600	20	1.4969	0.855
IN5	1.0004	200	0.0712	10	2.1434	0.612
IN 5R	1.0000	200	0.0796	10	2.3963	0.685
IN6	1.0005	250	0.0617	12.5	0.8971	0.400
IN6R	1.0005	250	0.0594	12.5	1.0055	0.449
IN7	1.0003	250	0.0414	12.5	1.2463	0.556
IN7R	1.0001	250	0.0478	12.5	1.4390	0.642
H01	1.0001	250	0.0623	50/1.5	2.3040	2.74
H01R	1.0005	250	0.0696	50/1.5	2.4105	2.87
H02	1.0008	250	0.1053	50/1.5	2.2518	2.68
H02R	1.0009	250	0.1027	50/1.5	2.4565	2.92
H04	1.0010	250	0.1002	12.5	1.8000	0.803
H04R	1.0000	250	0.1084	12.5	1.6844	0.752
H06	1.0010	250	0.1622	50/3	2.2149	1.32
H06R	1.0010	250	0.1678	50/3	2.5771	1.53
H07	1.0003	200	0.1132	20	1.6338	0.933
H07R	1.0008	200	0.1216	20	1.8107	1.03
H09	1.0002	200	0.1011	50/1.5	1.4963	1.42
H09R	1.0009	200	0.1025	50/1.5	1.7686	1.68
H11	1.0003	200	0.0827	50/1.5	1.3728	1.31
H11R	1.0002	200	0.0822	50/1.5	1.5833	1.51
KH	0.2005	100	0.0286	100	0.8029	0.572
KHR	0.2003	100	0.0280	100	0.7860	0.561

As absorvâncias correspondem a uma média de duas leituras

Tabela A-13: Parâmetros estatísticos para o Fe_2O_3

Amostra	% Fe	%RSD	% Fe_2O_3	s_r	s	$\frac{t_{crit} \times s}{\sqrt{n}}$
IN1	0.611	1.0796	0.615	0.0163	0.010	0.090
IN1R	0.619	1.2191				
IN2	0.625	8.3189	0.675	0.1028	0.069	0.623
IN2R	0.724	6.0353				
IN3	0.512	2.3970	0.544	0.0343	0.019	0.168
IN3R	0.576	2.4581				
IN4	0.788	2.7335	0.821	0.0323	0.027	0.238
IN4R	0.855	1.7198				
IN5	0.612	1.9863	0.648	0.0230	0.015	0.134
IN5R	0.685	1.1555				
IN6	0.400	*	0.425			
IN6R	0.449	*				
IN7	0.556	*	0.599			
IN7R	0.642	*				
H 1	2.74	0.4299	2.81	0.0242	0.068	0.611
H 1R	2.87	2.3830				
H 2	2.68	2.8924	2.80	0.0363	0.102	0.914
H 2R	2.92	2.1983				
H 4	0.803	*	0.777			
H 4R	0.752	*				
H 6	1.32	*	1.42			
H6R	1.53	*				
H7	0.933	*	0.984			
H 7R	1.03	*				
H 9	1.42	*	1.55			
H 9R	1.68	*				
H 11	1.31	*	1.41			
H 11R	1.51	*				
KH	0.572	*	0.572			
KHR	0.561	*	0.561			

*Os resultados destas amostras foram obtidos por uma única leitura por isso não apresentam valores de %RSD

ANEXO - B: Fórmulas utilizadas para efectuar os cálculos

a) A média amostral é dado pela fórmula (1).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

onde: n é o número de determinações;

x_i é o resultado individual da análise.

b) O desvio padrão amostral é dado pela fórmula (2).

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

c) A percentagem do desvio padrão relativo para os resultados gravimétricos, foi determinada pela fórmula (3):

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

d) Foi calculado ainda o desvio padrão entre duas réplicas pela fórmula (4):

$$s = \bar{x} \times S_R \quad (4)$$

Onde: s_R é o desvio padrão entre duas réplicas calculado a partir da fórmula (5):

$$s_R = \left[\left(\frac{\%RSD}{100} \right)_1^2 + \left(\frac{\%RSD}{100} \right)_2^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

e) Os intervalos de confiança para os valores experimentais das amostras foram calculados de acordo com a fórmula (6):

$$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

f) O teor dos óxidos dos elementos analisados foi calculado pela fórmula (7).

$$\%E = \frac{C_x \times V_{sol} \times f_{dil} \times f_g \times 0.0001}{m_a} \quad (7)$$

Onde:

C_x - é a concentração lida no equipamento ou interpolada graficamente

f_g - é o fator gravimétrico

f_{dil} - é o factor de diluição

V_{sol} - é o volume da solução-mãe

$\%E$ - é a percentagem do óxido do elemento em estudo

g) A percentagem de recuperação foi calculada pela fórmula

$$\%Recuperação = \frac{\bar{x}}{\mu} \times 100\% \quad (8)$$

h) O t_{calc} foi determinado pela fórmula (9):

$$t_{crit} = \frac{[\bar{x} - \mu]}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

Onde: t_{crit} - é o t crítico

S - é o desvio padrão amostral

n – é o número de réplicas

μ e \bar{x} - valores certificado e experimental

ANEXO – C: Dados para os cálculos gravimétricos

Tabela C-1: Resultados da média, desvio padrão e %RSD da P.R.

Amostra	%P.R. ₁	%P.R. ₂	%P.R. ₃	Média	s	%RSD
IN 1	40.8	40.8	40.8	40.8	0.010	0.024
IN 2	39.3	39.2	39.2	39.2	0.083	0.213
IN 3	42.5	42.5	42.6	42.5	0.058	0.136
IN 4	42.4	42.4	42.4	42.4	0.013	0.030
IN 5	41.9	41.9	42.0	41.9	0.058	0.137
IN 6	41.9	42.0	41.9	42.0	0.050	0.118
IN 7	41.9	41.8	42.0	41.9	0.079	0.188
H 1	35.1	35.0	35.1	35.1	0.044	0.126
H 2	34.1	33.9	34.0	34.0	0.066	0.195
H 4	29.3	29.3	29.3	29.3	0.013	0.044
H 6	15.2	15.3	15.2	15.2	0.028	0.181
H 7	27.7	27.7	27.7	27.7	0.021	0.075
H 9	30.3	30.3	30.4	30.4	0.059	0.195
H 11	37.4	37.5	37.5	37.5	0.056	0.149

Tabela C-2: Resultados da média, desvios padrão e %RSD do SO₃

Amostra	%SO ₃	%SO ₃	%SO ₃	Média	s	%RSD
IN 1	0.060	0.045	0.051	0.052	0.008	14.8
IN 2	0.048	0.077	0.082	0.069	0.019	26.8
IN 3	0.112	0.093	0.139	0.114	0.023	20.4
IN 4	0.087	0.130	0.151	0.123	0.032	26.4
IN 5	0.051	0.039	0.070	0.054	0.016	29.0
IN 6	0.070	0.093	0.065	0.075	0.015	20.5
IN 7	0.103	0.065	0.072	0.080	0.020	25.2
H 1	0.038	0.027	0.031	0.032	0.005	16.4
H 2	0.072	0.043	0.043	0.053	0.017	31.9
H 4	0.081	0.069	0.074	0.074	0.006	8.11
H 6	0.110	0.125	0.110	0.115	0.009	7.76
H 7	0.031	0.033	0.041	0.035	0.005	15.8
H 9	0.034	0.033	0.036	0.034	0.002	4.96
H 11	0.053	0.069	0.046	0.056	0.011	20.4

Tabela C-3: Resultados da média, desvio padrão e %RSD do R.I.

Amostra	%R.I. ₁	%R.I. ₂	%R.I. ₃	Média	s	%RSD
IN 1	1.74	1.70	1.62	1.69	0.061	3.64
IN 2	2.28	2.36	2.32	2.81	0.039	1.68
IN 3	1.78	1.90	1.80	1.82	0.065	3.54
IN 4	1.30	1.34	1.36	1.33	0.030	2.26
IN 5	2.20	2.10	2.16	2.15	0.051	2.37
IN 6	1.26	1.12	1.24	1.21	0.076	6.33
IN 7	0.939	1.08	0.980	0.999	0.072	7.24
H 1	4.42	4.25	4.29	4.32	0.086	1.99
H 2	3.68	3.69	3.54	3.64	0.076	2.08
H 4	8.20	8.13	8.01	8.11	0.093	1.14
H 6	18.4	18.3	18.9	18.5	0.309	1.67
H 7	6.67	6.69	6.66	6.67	0.019	0.277
H 9	7.47	7.42	7.45	7.45	0.027	0.365
H 11	3.86	3.83	3.77	3.82	0.043	1.12

RI₁, RI₂ e RI₃: réplicas 1, 2 e 3 do resíduo insolúvel, respectivamente.

Tabela C-4: Resultados da média, desvios padrão e %RSD do SiO₂

Amostra	%SiO ₂₍₁₎	%SiO ₂₍₂₎	%SiO ₂₍₃₎	Média	s	%RSD
IN 1	6.97	7.00	7.09	7.02	0.062	0.884
IN 2	7.70	7.63	7.61	7.65	0.044	0.574
IN 3	6.83	6.95	6.99	6.93	0.081	1.17
IN 4	6.10	5.91	6.00	6.00	0.094	1.57
IN 5	6.12	6.17	5.99	6.09	0.093	1.52
IN 6	7.34	7.25	7.32	7.30	0.046	0.625
IN 7	5.53	5.70	5.90	5.64	0.096	1.69
H 1	16.0	16.3	16.3	16.2	0.158	0.980
H 2	16.8	16.6	16.6	16.7	0.144	0.864
H 4	28.3	27.9	28.1	28.1	0.176	0.625
H 6	54.3	54.3	54.2	54.3	0.054	0.099
H 7	31.9	31.8	31.7	31.8	0.073	0.229
H 9	22.7	22.6	22.6	22.6	0.072	0.320
H 11	9.85	9.64	9.83	9.77	0.115	1.18

%SiO₂₍₁₎, %SiO₂₍₂₎ e %SiO₂₍₃₎: réplicas 1, 2 e 3 da percentagem em sílica, respectivamente.

ANEXO - D: Preparação de soluções operacionais

Preparação de 100mL de solução de CaCO_3 a 63000 ppm em Ca

- ü Pesou-se 11.25g de CaCO_3 num copo de precipitação e juntou-se uma pequena quantidade de água para humedecer;
- ü Juntou-se HCl 1:1 até à dissolução completa do carbonato de cálcio;
- ü Transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 100 mL e fez-se o volume com água destilada.

Preparação da solução de BaCl_2 a 10% a partir do sal de $\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- ü Pesou-se 125.7g do sal hidratado de $\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para um copo de precipitação e dissolveu-se com água;
- ü Transferiu-se o conteúdo do copo para um balão volumétrico de 1000 mL e fez-se o volume com água destilada.

Preparação de La a 50000 ppm a partir de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- ü Pesou-se 67g de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para um copo e dissolveu-se numa pequena quantidade de ácido clorídrico;
- ü Transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 1000 mL e fez-se o volume com água destilada.