



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**ANÁLISE QUÍMICA COMPARATIVA DA QUALIDADE DO CIMENTO PORTLAND
TIPO II, CLASSE 32.5, DAS FÁBRICAS DA MATOLA, BEIRA E NACALA**



Autora: Edna Celina Alberto Chichango

Maputo, Abril de 2010



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**ANÁLISE QUÍMICA COMPARATIVA DA QUALIDADE DO CIMENTO PORTLAND
TIPO II, CLASSE 32.5, DAS FÁBRICAS DA MATOLA, BEIRA E NACALA**



Autora: Edna Celina Alberto Chichango

SUPERVISORA: Prof^a Doutora Fung Dai Kin (UEM)

Co-SUPERVISOR: dr. Moisés Mabui (LEM)

Maputo, Abril de 2010

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos
meus pais, Alberto e Judite
e às minhas irmãs,
Ivânia e Célia.*



AGRADECIMENTOS

Com simples palavras expresse a minha profunda gratidão:

- ✓ À Prof^a. Doutora Fung Dai Kin pela orientação cuidadosa, críticas e sugestões que tornaram possível a realização do presente trabalho;
- ✓ Ao dr. Moisés Mabui, do Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM), pela gentileza em aceitar-me para o estágio e pela co-supervisão durante a realização da parte experimental do trabalho;
- ✓ A todos os funcionários do LEM, especialmente do Departamento de Química, pela recepção calorosa e disponibilidade em auxiliar-me na parte experimental do trabalho e em sanar as minhas dúvidas;
- ✓ Aos funcionários do Laboratório da Direcção Nacional de Geologia, especialmente a dra. Filipina da Conceição e o Eng^o. António Nobre, por me auxiliarem na preparação das amostras para as leituras por Fluorescência de raios-X (XRF);
- ✓ À Senhora Clarisse Ngomane, da MOZAL, pela disposição, apesar das dificuldades, para realizar a calibração do equipamento de XRF e efectuar as leituras das amostras;
- ✓ À dra Noor Jehan Gulamussen pelas sugestões dadas para realização deste trabalho e apoio nas leituras empregando Fotometria de chama;
- ✓ A todos os docentes e funcionários do Departamento de Química por todo o apoio que me dirigiram durante a minha formação;
- ✓ A todos os colegas e amigos pelo inigualável apoio e momentos alegres durante o curso;
- ✓ À minha família pelo amor, paciência e apoio incondicional durante mais esta etapa da minha vida;

A todos os que, directa ou indirectamente, contribuíram para a minha formação.



Declaração sob palavra de honra

Declaro por minha honra que o presente trabalho foi realizado por mim com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

(Edna Celina Alberto Chichango)



LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abs.	Absorvância
ASTM	American Society of Testing and Materials
Conc.	Concentração
DNG	Direcção Nacional de Geologia
EN	European Normalization
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrophotometry
FC	Fotometria de Chama
g	gramas
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry
IIAM	Instituto de Investigação Agrária de Moçambique
LEM	Laboratório de Engenharia de Moçambique
mL	mililitros
m	massa
nm	nanómetros
MPa	Mega-Pascals
NBS	National Bureau of Standards
NIST	National Institute for Standardization Technology
NP	Norma portuguesa
ppm	partes por milhão
R	Coefficiente de correlação múltipla
sol.	Solução
t	grandeza student
Vol.	Volume
XRF	X-ray Fluorescence
λ	Comprimento de onda



RESUMO

O presente trabalho objectiva avaliar e comparar a qualidade de diferentes amostras de cimento Portland tipo II, classe 32.5, produzido por 3 fábricas de cimento de Moçambique, nomeadamente fábricas da Matola, Beira e Nacala. Para tal 15 amostras de cimento, divididas em 5 amostras por fábrica foram analisadas e os resultados obtidos comparados.

Os parâmetros do cimento determinados foram: Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , SO_3 , resíduo insolúvel (RI) e perda ao rubro (PR). Os métodos usados para as análises foram: espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS), fotometria de chama (FC) e gravimetria.

A exactidão dos métodos FAAS e FC foi averiguada através da análise do material de referência, calcário KH, fornecido pelo Laboratório da Direcção Nacional de Geologia (DNG). Verificou-se, a partir dos erros relativos e das taxas de recuperação, que ela variou de boa a muito boa para todos os elementos analisados com excepção de magnésio e ferro. O mesmo se verificou através do test t para comparação da média experimental e teórica cujos resultados, a um nível de confiança de 95%, mostraram evidências de diferenças significativas para o ferro e magnésio.

Em termos de precisão, os valores calculados de %RSD demonstram que ela variou de boa a muito boa para quase todas as amostras analisadas por gravimetria, FAAS e FC.

Averiguou-se a qualidade das amostras comparando-se os resultados obtidos para cada parâmetro com os teores especificados pelas normas, tendo-se notado que, para grande parte das amostras analisadas os parâmetros determinados cumprem com os requisitos fixados nas normas.

Empregando a ANOVA notou-se haver diferenças significativas, entre amostras produzidas em diferentes dias entre os meses de Março a Julho em cada fábrica, para RI, MgO e SO_3 .

Comparou-se a qualidade do cimento das diferentes fábricas através da ANOVA e notou-se que, com excepção do potássio, não há diferença significativa entre os teores dos parâmetros analisados nas amostras das diferentes fábricas testadas. Deste modo, o cimento produzido pelas 3 fábricas pode ser usado para construção civil em estruturas cuja exposição ao ataque de sulfatos seja moderada.



ÍNDICE DE CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJECTIVOS	2
2.1. OBJECTIVO GERAL	2
2.2. OBJECTIVOS ESPECÍFICOS	2
3. METODOLOGIA.....	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
4.1. CIMENTO PORTLAND	4
4.1.1. Fabricação e Composição.....	4
4.2. EXIGÊNCIAS QUÍMICAS PARA O CONTROLO DE QUALIDADE DE CIMENTO	5
4.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE DO CIMENTO	7
4.3.1. Espectrofotometria de absorção atômica	7
4.3.2. Espectrofotometria de emissão atômica.....	9
4.3.3. Gravimetria	11
4.3.4. Espectrometria de fluorescência de raios-X	12
5. PARTE EXPERIMENTAL	13
5.1. EQUIPAMENTOS.....	13
5.2. REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÕES	13
5.4. PROCEDIMENTOS	16
5.4.1. Ensaio Preliminares por XRF.....	16
5.4.2. Gravimetria	18
5.4.3. FAAS e FC.....	20
6. RESULTADOS	23
6.1. RESULTADOS DE GRAVIMETRIA.....	26
6.2. RESULTADOS DE FAAS E FC.....	28
6.2.1. Material de referência	28
6.2.2. Amostras	28



7. DISCUSSÃO	30
7.1. GRAVIMETRIA	30
7.2. FAAS E FC	31
7.2.1. Material de referência	31
7.2.1. Amostras	33
7.3. TESTE t -STUDENT PARA O CONTROLO DA EXACTIDÃO DOS MÉTODOS.....	35
7.4. ANOVA PARA COMPARAÇÃO DE VARIÂNCIAS ENTRE FÁBRICAS E AMOSTRAS.....	36
8. CONCLUSÕES.....	39
9. RECOMENDAÇÕES.....	41
BIBLIOGRAFIA.....	42



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constituintes do clínquer.....	5
Tabela 2. Especificações químicas do cimento Portland.....	6
Tabela 3. Composição química do material de referência (calcário KH).....	16
Tabela 4. Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica com chama e do fotômetro de chama	21
Tabela 5. Quadros-resumo da preparação dos padrões de K, Fe, Mg e Ca, FAAS.....	22
Tabela 6. Quadro-resumo da preparação dos padrões de Na, FC.....	23
Tabela 7. Fórmulas simplificadas para os cálculos em ANOVA BIMODAL.....	26
Tabela 8. Resultados obtidos para PR, RI, SO ₃ e SiO ₂ para cimentos da fábrica da Matola.....	27
Tabela 9. Resultados obtidos para PR, RI, SO ₃ e SiO ₂ para cimentos da fábrica da Beira.....	27
Tabela 10. Resultados obtidos para PR, RI, SO ₃ e SiO ₂ para cimentos da fábrica de Nacala.....	27
Tabela 11. Resultados de Ca, Fe, Mg, K e Na, na forma de óxidos, para o material de referência.....	28
Tabela 12. Resultados obtidos para Ca, Mg, Fe, K e Na, na forma de óxidos, para cimentos da Matola.....	29
Tabela 13. Resultados obtidos para Ca, Mg, Fe, K e Na, na forma de óxidos, para cimentos da Beira.....	29
Tabela 14. Resultados obtidos para Ca, Mg, Fe, K e Na, na forma de óxidos, para cimentos de Nacala.....	29
Tabela 15. Test-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no material de referência.....	35
Tabela 16. ANOVA para detecção de diferenças nos teores de cálcio para diferentes fábricas e amostras	36
Tabela 17. Quadro-resumo de ANOVA para diferentes amostras e fábricas.....	37



LISTA DE ANEXOS

ANEXO I. Curvas de calibração de Fe, Ca, Mg, K e Na.....	A-1
ANEXO II. Resultados individuais para PR, RI, SO ₃ e SiO ₂	A-3
Tabela AII-1. Resultados individuais de Perda ao Rubro (PR).....	A-3
Tabela AII-2. Resultados individuais de Resíduo Insolúvel (RI).....	A-3
Tabela AII-3. Resultados individuais de sulfatos (na forma de SO ₃)	A-4
Tabela AII-4. Resultados individuais de sílica (SiO ₂).....	A-4
ANEXO III. Resultados individuais para FAAS e FC.....	A-5
Tabela AIII-1. Resultados experimentais individuais para o ferro, incluindo as massas pesadas para as amostras	A-5
Tabela AIII-2. Resultados experimentais individuais para cálcio e magnésio.....	A-6
Tabela AIII-3. Resultados experimentais individuais para sódio e potássio	A-7
ANEXO IV. Curvas de calibração de potássio e cálcio obtidos por XRF.....	A-8
ANEXO V. Resultados de XRF.....	A-9



1. INTRODUÇÃO

O *cimento* “é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reacções e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade, mesmo debaixo da água”, segundo a norma **NP EN 197-1** [7].

Quando os cimentos apareceram no século XIX, tomaram o lugar de materiais ligantes tradicionais como cal, gesso e cal hidráulica [41]. A resistência, conveniência, versatilidade e durabilidade desta classe de materiais justificam a sua aplicabilidade, movimentando bilhões de dólares anualmente em todo o mundo. Para avaliarmos a importância do cimento na sociedade moderna, basta mencionar as paredes e vigas de concreto armado, pontes, túneis, estradas, barragens, etc. [19], [39].

Recentemente, os cimentos têm sido divididos em dois grupos, *cimento natural* e *cimento artificial* (Portland), cujas principais diferenças surgem durante o processo de manufatura [41]. Cimentos naturais foram primeiramente introduzidos, mas o seu uso generalizado foi de curta duração à medida que, devido à alta rigidez e dureza, o cimento artificial (Portland) rapidamente substituiu o cimento natural, e ainda permanece como o cimento mais importante e predominante, compreendendo cerca de 96% da produção do cimento hidráulico [3], [41].

Com o objectivo de controlar a sua qualidade e evitar a poluição do ambiente com metais tóxicos, que possam estar presentes na sua composição, o cimento está entre as matrizes que devem ser analisadas rotineiramente [19], [39], visto que durante o seu processo de fabricação, ocorrem diversas reacções, originando compostos, cujas funções diferenciadas induzem a necessidade de métodos de análise química deste material de modo a manter a sua composição dentro de requisitos estritos. Baseando-se nestas propriedades é possível comparar a qualidade do cimento de diferentes fontes e, para tal, uma série de testes é executada nos laboratórios das indústrias cimenteiras para assegurar a qualidade do cimento de modo que este possa jogar efectivamente o seu papel na estrutura [1], [19], [22].



Em Moçambique, a qualidade dos materiais de construção a aplicar em obras públicas e particulares deve ser certificada pelo Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM), cuja finalidade é garantir a investigação, homologação e controlo de qualidade de materiais de construção a aplicar na construção civil, dentre os quais o cimento produzido pelas diferentes indústrias cimenteiras do país.

2. OBJECTIVOS

2.1. OBJECTIVO GERAL

- O objectivo central deste trabalho é efectuar um estudo comparativo da qualidade de cimento Portland tipo II, classe 32.5, em diferentes amostras das cimenteiras da Matola, Beira e Nacala.

2.2. OBJECTIVOS ESPECÍFICOS

- Determinação do teor de CaO, MgO, Fe₂O₃ e K₂O por espectrofotometria de absorção atómica com chama (FAAS), aplicando o método de curva de calibração normal.
- Determinação de Na₂O por fotometria de chama (FC).
- Determinação do teor de SiO₂, SO₃, Perda ao Rubro e Resíduo Insolúvel por gravimetria.



3. METODOLOGIA

O presente trabalho seguiu a seguinte metodologia:

- Pesquisa bibliográfica.

- Realização da parte experimental
 - Ensaios preliminares por Fluorescência de raios-X (XRF)
 - Análise das amostras empregando a Gravimetria
 - Solubilização das amostras para as análises por FAAS e FC
 - Preparação dos padrões
 - Análise das amostras por FAAS e FC

- Tratamento estatístico dos dados e discussão dos resultados:
 - Comparação da média experimental com o valor conhecido do material de referência empregando o teste t-student.

 - Comparação dos resultados obtidos para as amostras de cimento produzidas em diferentes dias, entre os meses de Março e Julho, em cada fábrica aplicando a análise de variância, ANOVA.

 - Comparação dos resultados obtidos entre-fábricas aplicando a análise de variância, ANOVA.

- Digitação do relatório final.



4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se de forma resumida a caracterização, fabricação, composição e exigências químicas do cimento Portland. Apresenta-se também uma revisão de trabalhos relacionados com o tema proposto em que se aplicam os métodos químicos de análise empregados neste trabalho.

4.1. CIMENTO PORTLAND

Cimento Portland é a denominação técnica do material usualmente conhecido na construção civil como cimento. O cimento Portland foi criado e patenteado em 1824, pelo construtor inglês, Joseph Aspdin [3]. O cimento foi assim chamado, pois o concreto que se obtinha com ele assemelhava-se a uma famosa pedra de construção proveniente da ilha de Portland, nas vizinhanças da Inglaterra [39].

4.1.1. Fabricação e Composição

Na indústria cimenteira, calcário, argila e minérios de ferro são usados como matérias-primas para a produção do cimento Portland, para tal estes materiais são misturados em proporções controladas e moídos de modo a formar o *Cru* (Raw meal), que é calcinado a altas temperaturas, entre 850-1500°C, obtendo-se o *clínquer*. Depois de esfriado, o clínquer é moído com um regulador de presa (geralmente gesso) e com adições de substâncias que contribuem para as suas propriedades ou facilitam o seu emprego tais como, escórias de alto-forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos; na realidade, são as adições que definem os tipos de cimentos [9], gerando-se assim o produto final, o *cimento* [3], [22], [34].

Os componentes básicos do cimento Portland são **CaO**, **SiO₂**, **Al₂O₃** e **Fe₂O₃**. Estes componentes interagem uns com os outros formando compostos complexos, uma mistura de silicatos e aluminatos de cálcio que compõem o clínquer (Tabela1), que são responsáveis pelas propriedades físicas do cimento. O cimento contém também, como óxidos menores, **MgO**, **SO₃**, **Na₂O**, **K₂O** e **TiO₂** [9], [35].



Tabela 1. Constituintes do clínquer [39]

Fórmula/ Símbolo	Nome	Composição
3 CaO.SiO₂ (C₃S)	Silicato tricálcico	(de 20 a 65%)
2 CaO.SiO₂ (C₂S)	Silicato dicálcico	(de 10 a 55%)
3 CaO.Al₂O₃ (C₃A)	Aluminato tricálcico	(de 0 a 15%)
4 CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ (C₄AF)	Ferro aluminato tetracálcico	(de 5 a 15%)

4.2. EXIGÊNCIAS QUÍMICAS PARA O CONTROLO DE QUALIDADE DE CIMENTO

Em todo o mundo, o cimento Portland deve ter determinadas características que são impostas para o seu fornecimento e recepção. Estas características são de carácter químico e de carácter físico [10]. Dentre as exigências químicas destacam-se:

- Como já foi mencionado, o cimento Portland é constituído por 4 óxidos fundamentais, **CaO**, **SiO₂**, **Al₂O₃** e **Fe₂O₃**. O nível de monitoramento das concentrações destes compostos é de fundamental importância, uma vez que vai decidir a qualidade do clínquer obtido e consequentemente a percentagem relativa de cada um dos constituintes principais do cimento (Tabela 1) [9], [19].
- O conteúdo de **Magnésia**, **MgO**, é limitado pelas normas porque quantidades elevadas deste componente sob a forma cristalina (periclase) pode ser prejudicial para a solidez do cimento, visto que a periclase reage lentamente com água para formar Mg(OH)₂ tornando a reacção expansiva [1].
- A presença de **Álcalis**, **Na₂O** e **K₂O**, acima de certos limites (Tabela 2) poderá conduzir à destruição de betões quando utilizados em certos agregados [9].
- A percentagem de **Sulfatos**, expressos em **SO₃**, é limitada para todos os tipos de cimento Portland. Estes aparecem no cimento como reguladores de presa, na forma de gesso (CaSO₄.2H₂O). Entretanto, uma quantidade excessiva de sulfatos pode dar origem a sulfo-aluminato de cálcio expansivo, que pode perigar a estrutura do cimento hidratado [1], [9].



- **Resíduo Insolúvel** é a parte do cimento que não é solúvel a quente e em determinadas condições no ácido clorídrico.

Advém por um lado das matérias-primas que apresentam dificuldades de se combinar, como certas formas de sílica e gesso, e dos inertes adicionados ao clínquer. A sua limitação tem como objectivo, além de garantir uma boa combinação das matérias-primas, evitar fraudes, como adição de substâncias inertes [9].

- A **Perda ao Rubro** é em termos reais a perda de massa a cerca de 1000°C.

O seu aparecimento advém da fixação de vapor de água do ar durante as várias manipulações a que o cimento está sujeito, da qualidade do gesso e também da percentagem de impurezas dos vários estágios de processamento. O conhecimento da perda ao rubro permite verificar se uma determinada dosagem de aditivos está sendo cumprida e se o cimento apresenta indícios de “envelhecimento” natural ao ar livre [9].

De modo a cumprir com estas exigências químicas, a mistura das matérias-primas é doseada de modo a que o cimento tenha uma composição química dentro dos limites indicados na tabela 2.

Tabela 2. Especificações químicas do cimento Portland [6], [11]

Especificação	Faixa (%)
CaO	60 – 68
SiO₂	17 – 25
Fe₂O₃	0.5 – 6
Al₂O₃	3 – 8
Na₂O e K₂O	0.3 – 1.2
MgO	0.5 – 4
SO₃	≤ 3.5*
Perda ao Rubro (PR)	≤ 5.0*
Resíduo Insolúvel (RI)	≤ 5.0*

* Segundo a NP EN 196-2 [6]



4.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA DO CIMENTO

O cimento a ser usado na construção deve ter certas qualidades para jogar, eficazmente, o seu papel na estrutura o que, normalmente, só é alcançado na indústria cimenteira pela determinação do conteúdo de cada elemento de interesse, expresso em termos do respectivo óxido [1], [22]. Para tal, análises químicas são efectuadas rotineiramente.

As técnicas de análise química deste material incluem: técnicas de análise por via húmida (métodos gravimétricos e volumétricos) e métodos instrumentais [24]. Os métodos instrumentais comumente usados para análise do cimento e do cru são espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), espectrofotometria de absorção atómica (AAS), a espectrometria de emissão atómica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e a espectrofotometria de absorção molecular [22].

Para avaliação destes métodos aplicados na análise de cimentos comerciais, materiais de referência são constantemente usados de modo a assegurar a exactidão dos resultados [23], [40]. Estes materiais devem ser adequados isto é, de natureza aproximada da amostra a ser analisada e cobrindo um largo intervalo de concentrações e devem ser simultaneamente processados com a amostra [8], [22].

4.3.1. Espectrofotometria de Absorção Atómica (AAS)

Os métodos-padrão, **ASTM C114** [4] e **NP EN 196-2** [6], para análise de cimento são complicados e requerem muito tempo para a análise completa de uma única amostra. Dentre estes métodos a AAS é a mais adequada para a análise de cimento e do cru, devido à sua selectividade, rapidez e ao baixo custo do equipamento empregado relativamente a XRF e ICP-AES [22].

Este método baseia-se no estudo da absorção da energia radiante nas zonas do visível e ultravioleta por átomos neutros no estado gasoso [16]. No entanto, requer-se que as amostras sejam completamente solúveis [22] como demonstram alguns trabalhos descritos na literatura em que se aplica este método para análise de cimento, dos quais se pode destacar:



A aplicação de FAAS para determinação de Al, Ca, Fe, Mg, K, Si, Na, Sr e Zn no cimento [37]. A preparação da amostra consistiu na sua dissolução em HCl, seguida da adição de HF e H₃BO₃ para decomposição da sílica. Para leitura de Ca, Mg e Mn acrescentou-se LaCl₃ como agente de libertação. Os resultados foram concordantes com os obtidos por métodos clássicos, com uma precisão (expressa em coeficiente de variação) variando de 0.3 a 1.3%.

Em [13] é descrito um método para análise rápida de vários elementos no cimento incluindo Al, Ca, Mg e Fe empregando FAAS. O pré-tratamento da amostra consistiu na sua digestão com HCl e evaporação até à secura com uma lâmpada infra-vermelha, seguida por filtração, fusão do resíduo com carbonato de sódio e dissolução aquosa do material fundido. Cimentos-padrão NBS (actualmente NIST) foram analisados para estabelecer a acurácia do método.

Outra técnica de dissolução de amostras amplamente usada e que permite a determinação de Si cuja dissolução por digestão ácida é difícil, é a fusão.

Em [29] é proposto um método para determinação de 8 elementos, incluindo o Si, em amostras de diferentes materiais dentre os quais cimento, por FAAS. As amostras foram fundidas com uma mistura de quantidades iguais de carbonato de lítio e ácido bórico e o resíduo obtido dissolvido com HCl. Interferências encontradas foram eliminadas pela adição de lantânio às amostras e padrões.

Um fundente foi proposto em [22] para análise de cimento por FAAS. No método descrito 0.8g de fundente, consistindo em quantidades iguais de ácido oxálico, carbonato de lítio e tetraborato de lítio foram misturados num cadinho de platina com 0.2g de amostra e a mistura fundida a 925°C. A massa fundida foi dissolvida em HCl diluído e determinou-se Si, Al, Ca, Fe, Mg, K, Na e Ti. O método mostrou-se rápido, exacto, preciso e com um procedimento de preparação da amostra simplificado, melhor que outros métodos como XRF.

Técnicas sem necessidade de pré-tratamento da amostra também têm sido aplicadas para análise de cimento por AAS.

Por exemplo em [32] é proposto um outro método para determinação de Si no cimento baseando-se na geração de espécies voláteis, sem pré-tratamento da amostra. Este método emprega a digestão assistida por microondas para produção de fluoretos de silício voláteis pela reacção da



amostra com um sal fluorinado (CaF_2) na presença de H_2SO_4 (98%) e os fluoretos obtidos são colectados numa solução de NaOH, onde são dissolvidos. O silício é então determinado por FAAS. Observou-se que o método proposto reduz as complexidades operacionais e o tempo de análise, sem perda de precisão e com uma acurácia similar à dos métodos correntes.

Em [2] é descrito um sistema simples de análise por injeção em fluxo (FIA) com aplicação do método de adição-padrão para determinação de cálcio em amostras de cimentos, calcário e rochas fosfatadas por FAAS e fotometria de chama. O método de adição padrão foi utilizado como forma de superar o efeito de matriz. Materiais de referência foram analisados junto com as amostras. Comparando os resultados obtidos pelo sistema de “FIA” e os valores certificados, verificou-se uma boa concordância entre eles.

4.3.2. Espectrofotometria de Emissão Atômica

Dentre as técnicas de emissão atômica para análise de cimentos alista-se a “ICP-AES” que oferece vantagens tais como fácil correcção dos efeitos de matriz e interferências espectrais, alta sensibilidade, linearidade das curvas de calibração em várias ordens de magnitude, excelente reprodutibilidade e versatilidade [19], [24]. Pode-se destacar alguns trabalhos em que se aplica esta técnica para análise de cimentos.

Em [38] vários autores investigaram a influência das condições operacionais (altura do queimador, potência aplicada ao plasma e pressão do gás) e o desempenho analítico característico de um ICP-AES para determinação de 8 elementos incluindo Si, Ca, Al, Fe, K, Na em componentes do cimento. O material não clinquerizado foi dissolvido através da fusão com carbonato de lítio (Li_2CO_3) e óxido bórico (B_2O_3). Os resultados obtidos mostraram que a técnica é bastante sensível para cada um dos elementos de interesse e nenhuma interferência inter-elementar séria foi observada.

Em [18] foram usadas 4 metodologias para determinação de ferro e titânio no cimento, dentre elas ICP-AES e FAAS. Para as duas técnicas fez-se o estudo de possíveis interferentes preparando-se soluções sintéticas contendo os anólitos e os possíveis interferentes. Os resultados



obtidos foram comparados e os dois métodos apresentaram ausência de interferências, boa sensibilidade e reprodutibilidade.

As análises por ICP-AES têm como desvantagem a necessidade de dissolver a amostra, o que normalmente consome muito tempo e pode levar à contaminação da amostra. Trabalhos reportados em [24] conduziram a uma investigação para determinar a viabilidade da análise de cimento por introdução em suspensão da amostra num equipamento de ICP-AES. A combinação de HCl (1%), glicerol (0.01%) e banho ultrasónico foi empregada para garantir que a suspensão fosse dispersa e estável. A análise completa dos cimentos para elementos maiores, menores e traço foi executada e os resultados obtidos foram comparados com os medidos por XRF. Concluiu-se que a ICP-AES é uma boa e efectiva alternativa para XRF na análise de cimento.

Para determinação de álcalis (Na_2O e K_2O) no cimento a espectrometria de emissão com chama (fotometria de chama) tem sido a preferência devido ao baixo potencial de ionização destes metais sendo a energia termal da chama suficiente para causar um grau de ionização significativa [8].

Alguns métodos rápidos, simples e precisos para análise de cimento, dentre os quais a fotometria de chama que foi aplicada para determinação de sódio e potássio [28]. No método descrito apenas uma solução amostra foi necessária para análise de todos os componentes do cimento. Os resultados obtidos foram comparados com análises de amostras certificadas NBS (actualmente NIST) tendo-se confirmado a acurácia do método.

Devido ao seu alto conteúdo no cimento, o cálcio emite uma quantidade substancial de radiação de sistemas de bandas moleculares com transmitância máxima próxima do λ de emissão característico do duplete do Na a 589nm. Em [12] compararam-se duas técnicas para superar este problema, a adição de cálcio à solução de cimento a analisar e a adição de alumínio. Os resultados obtidos mostraram que com a adição de alumínio nem toda a radiação do cálcio foi suprimida, por outro lado com adição de cálcio às soluções de calibração os erros foram superados.

Em [14] compararam-se os resultados obtidos para a determinação de sódio no cimento por espectrometria de emissão com chama e FAAS, após fusão da amostra com uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio e com introdução directa da amostra em forma de suspensão, e



os resultados obtidos para os dois métodos foram concordantes com os valores obtidos para amostras certificadas. Comparou-se também os resultados obtidos pelos métodos de adição-padrão e curva de calibração, tendo-se obtido concentrações similares para ambos os métodos, no entanto o método de adição-padrão mostrou-se menos preciso.

4.3.3. Gravimetria

A Gravimetria está incluída nos métodos descritos nas normas **ASTM C114** [4] e **NP EP 196-2** [6] destinadas à análise química de cimento. Este método baseia-se na obtenção, por tratamento químico e pesagem, do elemento em análise sob a forma de um composto de baixa solubilidade [21], [25].

Hoje ela é considerada demasiada morosa para ser escolhida, porém quando aplicável, a gravimetria, é ainda um dos métodos analíticos mais exactos [21], como se pode verificar em alguns artigos:

Em [28] determinou-se sílica no cimento Portland gravimetricamente, por uma simples evaporação da amostra com HF, sendo que a pequena parte que passou pelo filtrado foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular. A exactidão do método foi comprovada pela análise de amostras de cimentos-padrão. Os resultados obtidos foram ligeiramente superiores aos obtidos em amostras certificadas devido à combinação dos dois métodos.

Um estudo comparativo da qualidade de diferentes marcas de cimento Portland ordinário (OPC) disponíveis no Bangladesh foi efectuado [1]. Componentes como: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , incluindo resíduo insolúvel, perda ao fogo e CaO livre foram determinados gravimetricamente e volumetricamente de acordo com as especificações da norma britânica (BS12:1992). Os resultados obtidos demonstraram que as composições da maioria destes constituintes encontram-se dentro dos intervalos de valores certificados. As possíveis razões para variações na composição química dos cimentos e suas consequências também foram discutidas.



4.3.4. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Um instrumento frequentemente usado para análise de cimento é o espectrómetro de fluorescência de raios-X [24] que, como mostram os artigos anteriormente mencionados, é frequentemente aplicado como um segundo método de teste [22] (além do uso de materiais de referência) para assegurar que os resultados obtidos por outros métodos estejam correctos.

A fluorescência de raios-X (XRF), é a emissão de raios-X secundários característicos (fluorescência) por um material que fora excitado, bombardeando-o com raios-X ou raios- γ de alta energia [30].

Apesar dos altos custos envolvidos, a espectrometria de fluorescência de raios-X é correntemente usada na análise de cimento devido à sua rapidez, reprodutibilidade, facilidade de preparação das amostras e é adequada para determinação de um largo intervalo de elementos que compõem o cimento [15], [24]; por estes motivos, o processo de controlo na indústria cimenteira por XRF é regularmente reportado nos trabalhos de actualização da espectrometria de fluorescência de raios-X [33].

Neste método as amostras podem ser preparadas de duas formas: pellet ou pó prensado e na forma de discos fundidos, de acordo com o tipo de elementos a determinar.

Um modelo matemático de adição-diluição para correcção de matriz foi aplicado em [35] para determinação de ferro, potássio e óxidos de enxofre num cimento industrial por XRF. As amostras foram preparadas na forma de pellets e as intensidades medidas por um espectrómetro de raios-X de energia dispersiva. Os resultados obtidos pelo método proposto mostraram-se estatisticamente concordantes quando comparados com os obtidos por estudos padrão, que demonstraram que o método é adequado para este tipo de amostra.

A fusão e o coeficiente delta (δ) (coeficiente numérico capaz de corrigir o efeito de cada elemento da matriz na resposta do elemento de interesse) foram aplicados para correcção de efeitos de matriz na determinação de 6 elementos maiores em amostras de cimento por XRF [15]. Para a preparação da amostra aplicou-se o método de fusão usando uma mistura de 40% cimento calcinado e 60% de tetraborato de lítio, para eliminação do efeito de tamanho das



partículas. A combinação da fusão com o coeficiente δ de correção mostrou ser exacto, rápido e simples.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. EQUIPAMENTOS

Dentre os equipamentos utilizados durante o trabalho experimental pode-se destacar:

- Espectrofotómetro de absorção atómica: Shimadzo, modelo AA 6800
- Espectrofotómetro de absorção atómica: Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200
- Fotómetro de chama: Sherwood Flame Photometer 410
- Espectrómetro de fluorescência de raios-X: ARL, modelo 9800XP
- Aparelho para fusão: Katanax, modelo K2
- Balança analítica: Adam ($d=0.0001g$), Balança analítica: Mettler, modelo AC 100 ($d=0.0001g$) e Balança técnica: Shinko ($d=0.001$)
- Mufla: Carbolite, modelo AAF 1100
- Estufa: DHK
- Placa de aquecimento, Banho-maria e Banho de areia

5.2. REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÕES

Reagentes

Reagentes de grau analítico e água destilada foram usados durante o procedimento experimental.

- HCl, 32% (*Rochelle Chemicals*)
- $LaCl_2 \cdot 7H_2O$ (*Glassworld*)



- HCl, 37% (*Merck, d=1.19g/ml*)
- HF, 48% (*Glassworld, d=1.12g/ml*)
- HClO₄, 60% (*Saarchem, d=1.54g/ml*)
- H₂SO₄, 98% (*Glassworld, d=1.84g/ml*)
- HNO₃, 55% (*Glassworld, d=1.34g/ml*)
- Soluções-padrão stock de Ca, Mg, Fe, Na e K,
1000µg/mL (*SMM instruments (PTY) Ltd*)
- La₂O₃ (*Hopkin & Williams Ltd*)
- NaOH (*Dick King Lab supplies*)
- NH₄Cl (*BDH limited poole*)
- BaCl₂·2H₂O (*Fluka*)
- KCl (*SMM Chemicals (PTY) Ltd*)
- Li₂B₂O₇ (*Socachim-XRF Scientific*)

Materiais

- Balões volumétricos de 10, 25, 50, 100, 250 e 200ml
- Copos de precipitação 600, 400, 250, e 50 ml
- Varetas de vidro e Polícias de borracha
- Papéis de filtro (Whatman n^{os} 40, 41 e 42)
- Cadinhos de Platina
- Cadinho de platina/ouro (95/5)
- Pipetas graduadas e volumétricas
- Pêras de borracha
- Funis
- Bicos de Bunsen
- Provetas
- Pinças
- Frascos de plástico
- Vidros de relógio
- Suportes
- Excicador
- Espátula



Lavagem do Material

A lavagem do material utilizado foi feita tomando os seguintes passos:

- Lavagem com detergente e água da torneira;
- Lavagem com água destilada;
- Imersão em HCl a 20% durante 48 horas;
- Lavagem com água destilada;
- Imersão em ácido nítrico a 20% durante 48 horas;
- Lavagem com água destilada;
- Secagem numa estufa.

Soluções

- **BaCl₂, 100g/L:** 1 litro desta solução foi preparado a partir da dissolução de cerca de 117.28g de BaCl₂·2H₂O com água destilada, levando-se a 1 L com água destilada.
- **NaOH, 20g/L:** para preparação de 1 litro de solução foram dissolvidos cerca de 20g de NaOH em água destilada e levou-se a 1 L com água destilada.
- **NH₄Cl, 40g/L:** dissolveu-se cerca de 40g de NaOH com água destilada e passou-se para um balão de 1L, tendo-se completado o volume com a mesma.
- **LaCl₃, 50g/L:** 1 litro desta solução foi preparado a partir da dissolução de aproximadamente 67g de LaCl₃·7H₂O com pequenas porções de HCl (1+1), e levou-se a 1 litro com água destilada.

Outro procedimento usado para a preparação desta solução a partir do óxido de lantânio foi: pesou-se 5.86g de óxido de lantânio em 80ml de ácido clorídrico a 20% morno, transferiu-se para um balão de 100mL e aferiu-se o volume com água destilada.



- **KCl, 10g/L:** pesou-se cerca de 1.92g de cloreto de potássio e dissolveu-se em água destilada, transferiu-se para um balão de 100ml e aferiu-se com água destilada.

5.3. AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA

Foram analisadas 15 amostras provenientes das seguintes fábricas da empresa Cimentos de Moçambique nomeadamente: Fábrica da Matola (CCM), Fábrica da Beira (CCB) e Fábrica de Nacala (CCN). Estas amostras deram entrada no Laboratório de Engenharia de Moçambique em diferentes dias entre os meses de Março e Julho de 2009.

As amostras analisadas correspondem a cimento Portland **tipo II** (Cimento Portland Composto, constituído basicamente de clínquer, gesso e pequenas quantidades de adições), **classe 32.5** (cimento cuja resistência mínima à compressão aos 28 dias deve ser de 32.5Mpa)

Como material de referência utilizou-se o calcário KH (Zentrale Geologisches Institute “ZGI”) fornecido pelo Laboratório da Direcção Nacional de Geologia, por ser um material com uma composição semelhante à do cimento. Na tabela 3 encontram-se os teores certificados dos elementos, na forma de óxidos, determinados neste trabalho.

Tabela 3. Composição química do material de referência (Calcário KH)

Elemento (óxido)	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Conc. (%)	47.79±0.12	0.723±0.138	0.93±0.03	0.108±0.018	0.413±0.021

5.4. PROCEDIMENTOS

5.4.1. Ensaio Preliminares por XRF

Preparação das amostras

A preparação dos discos foi efectuada no Laboratório da Direcção Nacional de Geologia.



A técnica utilizada na preparação das amostras foi a de discos fundidos. Para tal pesou-se cerca de 1.5 g de amostra para um recipiente de plástico ao qual foram adicionados cerca de 7.5 g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e homogeneizou-se. Transferiu-se para um cadinho de platina/ouro e levou-se ao equipamento de fusão automática, obtendo-se assim os discos fundidos.

O mesmo procedimento foi seguido para a preparação do material de referência, calcário KH.

Leituras das amostras por XRF

As leituras foram efectuadas no Laboratório de XRF da MOZAL. Para tal foi necessária a calibração do equipamento de XRF para leitura de amostras de cimento.

A calibração do equipamento consistiu na construção de curvas de calibração para cada um dos elementos analisados neste trabalho a partir de um conjunto de materiais de referência de matrizes e composições diversificadas.

As curvas de calibração obtidas apresentavam limitações significativas, visto que para a maioria das curvas obtidas somente 3 ou 4 materiais de referência foram utilizados para a sua construção, visto que os restantes foram excluídos como outliers ou não contêm o elemento em análise, como foram os casos do sódio e potássio (exemplo de potássio no Anexo IV). Outro problema enfrentado foi o facto de os materiais de referência disponíveis não abrangerem a zona de concentrações especificadas para alguns elementos no cimento, de modo que as curvas obtidas para estes elementos encontravam-se ou significativamente abaixo ou acima dos limites de concentrações admitidos para os anólitos no cimento (exemplo de cálcio no Anexo IV). Se a zona de concentrações especificado para as amostras não é abrangido na curva de calibração os resultados obtidos apresentam grandes desvios [22].

Os resultados obtidos para o material de referência, calcário KH usando a calibração descrita, apresentavam erros significativamente elevados para todos os elementos em análise. No caso das amostras os resultados obtidos encontram-se significativamente acima dos limites estabelecidos para um cimento de boa qualidade (Tabela 2), encontrando-se estes resultados no Anexo V.



Estas constatações demonstram que o procedimento de calibração seguido não foi adequado para a análise de amostras de cimento de modo que, pelos motivos já mencionados, os resultados obtidos pelo método de XRF não foram considerados no presente trabalho.

5.4.2. Gravimetria

Os procedimentos aplicados baseiam-se na norma **ASTM C114** [4]

Perda ao Rubro

Pesa-se rigorosamente cerca de 1 g de amostra para um cadinho de platina, previamente tarado. Cobre-se e calcina-se o cadinho e o seu conteúdo, até peso constante, numa mufla a uma temperatura de $950 \pm 50^\circ\text{C}$. A perda assumida representa a humidade total e CO_2 no cimento. A perda ao rubro em percentagem é calculada a partir da fórmula 1:

$$\% PR = \frac{P_1}{P_2} \times 100 \quad (1)$$

P_1 – peso do resíduo da calcinação

P_2 - peso da amostra

Resíduo Insolúvel

O método consiste na dissolução de cerca de 1g de amostra rigorosamente pesado, por ataque com 10mL de água (para dispersão da amostra) e 5mL de ácido clorídrico, seguida de aquecimento até decomposição, filtração e digestão adicional do resíduo no papel de filtro em 100mL de hidróxido de sódio (ataque alcalino para quantificar a matéria insolúvel em meio básico). Após filtração da solução, o resíduo resultante é incinerado e calcinado, a 1000°C , num cadinho de platina previamente tarado (para eliminar os materiais voláteis) e pesado. O material pesado corresponde à percentagem de resíduo insolúvel obtido através da fórmula 2:



$$\% RI = \frac{P_1}{P_2} \times 100 \quad (2)$$

P_1 – peso do resíduo da calcinação

P_2 - peso da amostra

Sulfatos (em forma de SO_3)

Os sulfatos são precipitados numa solução ácida, o filtrado obtido da primeira filtração do resíduo insolúvel, com 10mL de cloreto de bário ($BaCl_2$) a quente. O precipitado é filtrado, calcinado numa mufla a $850^\circ C$ e pesado como sulfato de bário ($BaSO_4$) e o trióxido de enxofre (SO_3) equivalente é calculado por conversão pela fórmula 3:

$$\%SO_3 = 34.3 \times \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

P_1 – peso do resíduo da calcinação

P_2 - peso da amostra

34.3 – factor gravimétrico:
$$34.3 = \frac{PM(SO_3)}{PM(Ba_2SO_4)} \times 100\% \quad (3)'$$

Sílica (SiO_2)

A sílica é determinada gravimetricamente, insolubilizando-se o SiO_2 por ataque de cerca de 0.5g rigorosamente pesados da amostra com 5mL de ácido clorídrico e cerca de 0.5g de cloreto de amónio (para solubilização de silicatos de alumínio e ferro) após o que se adicionam 2 gotas de ácido nítrico e se deixa digerir em banho de vapor por 30 min. Depois filtra-se e calcina-se o resíduo silicioso insolúvel a $1100^\circ C$. Finalmente, volatiliza-se a sílica com 10mL de ácido fluorídrico e a perda de peso é reportada como sílica pura, determinada a partir da fórmula 4:



$$\% SiO_2 = \frac{P_2 - P_1}{P_3} \times 100 \quad (4)$$

P_1 – peso do resíduo da 2^a calcinação

P_2 - peso do resíduo da 1^a calcinação

P_3 - peso da amostra

5.4.3. FAAS e FC

Os procedimentos aplicados baseiam-se na norma **Japan Industrial Standard, Portland Cement Chemical Analysis Method, JIS R 5202** (fornecida pelo LEM)

Pré-tratamento das amostras

- Pesa-se rigorosamente cerca de 1 g de amostra para um de copo de 100mL e adiciona-se 10 mL de ácido perclórico (60%). Aquece-se num banho de areia para vaporizar qualquer humidade até surgimento de fumos brancos do ácido perclórico. Neste ponto, cobre-se com vidro de relógio e continua-se o aquecimento por mais 5 minutos. Após arrefecimento, lava-se o vidro de relógio e retira-se.
- Adicionam-se 5mL de ácido clorídrico (1:1) e 20 mL de água morna e mistura-se, esmagando-se todas as protuberâncias.
- Passa-se a mistura através de um papel de filtro (tipo 5B ou N^o 42) para um copo de 500 mL e lava-se 10 a 12 vezes com água morna.
- Após arrefecimento à temperatura ambiente, transfere-se o filtrado e as águas de lavagem para um balão volumétrico de 250 mL e perfaz-se o volume com água destilada.

A partir desta solução fez-se a determinação de cálcio, ferro, magnésio e potássio por FAAS e de sódio por fotometria de chama em cada uma das amostras.

O alumínio não foi determinado devido ao não cumprimento de todas as condições operacionais necessárias para a sua determinação por FAAS no LEM, nomeadamente a pressão do óxido



nitroso (N_2O) apresentava-se abaixo da requerida pelo equipamento usado para a leitura do alumínio. Os aparelhos de FAAS do Departamento de Química da UEM, da Faculdade de Medicina, do IIAM, do Laboratório da DNG também não se encontravam operacionais para determinação do alumínio.

Condições de trabalho

As condições instrumentais para o espectrofotômetro de absorção atômica com chama e fotômetro de chama encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4. Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica com chama e do fotômetro de chama

Parâmetro	Elemento				
	Ca	Fe	Mg	K	Na (FC)
Comprimento de onda λ (nm)	422.7	248.3	285.2	766.3	589.2
Largura da fenda (nm)	0.7	0.2	0.5	0.5	-
Corrente da lâmpada (mA)	8	12	8	10	-
Tipo de chama	Ar-C ₂ H ₂	Ar-C ₂ H ₂	Ar-C ₂ H ₂	Ar-C ₂ H ₂	Ar-propano
Fluxos de combustível (L/min)	-	2.2	1.8	2.0	-

Preparação das curvas de calibração

Nas Tabelas 5 e 6 apresentam-se os procedimentos resumidos para a preparação das soluções-padrão usadas para obtenção das curvas analíticas (Anexo I) tanto para FC como para FAAS.



Tabela 5. Quadros-resumo da preparação dos padrões de K, Fe, Mg e Ca, FAAS

Padrão	Vol. de sol.	Conc. (ppm)	Vol de HCl_{con}	Vol. total (mL)	
10ppm de K					
Branco	0	0	0.25	25	
1	0.5	0.2	0.25	25	
2	1.0	0.4	0.25	25	
3	1.5	0.6	0.25	25	
4	2.0	0.8	0.25	25	

Padrão	Vol. de sol.	Conc. (ppm)	Vol de HCl_{con}	Vol. total (mL)	
10ppm de Fe					
Branco	0	0	0.5	50	
1	2.5	0.5	0.5	50	
2	5.0	1.0	0.5	50	
3	7.5	1.5	0.5	50	
4	10	2.0	0.5	50	
5	12.5	2.5	0.5	50	

Padrão	Vol. de sol.	Conc. (ppm)	Vol de HCl_{con}	Vol. de La,	Vol. total (mL)
5ppm de Mg					
			(mL)	50g/L (mL)	
Branco	0	0	0.25	1.5	25
1	2.5	0.5	0.25	1.5	25
2	5.0	1.0	0.25	1.5	25
3	7.5	1.5	0.25	1.5	25
4	10	2.0	0.25	1.5	25
5	12.5	2.5	0.25	1.5	25

Padrão	Vol. de sol.	Conc. (ppm)	Vol de HCl_{con}	Vol. de La,	Vol. total (mL)
100ppm de Ca					
			(mL)	50g/L (mL)	
Branco	0	0	0.25	1.5	25
1	0.5	2.0	0.25	1.5	25
2	1.0	6.0	0.25	1.5	25
3	2.0	8.0	0.25	1.5	25
4	2.5	10	0.25	1.5	25

Tabela 6. Quadro-resumo da preparação dos padrões de Na, FC.

Padrão	Vol. de sol. 100ppm de Na	Conc. (ppm)	Vol de HCl _{con} (mL)	Vol. total (mL)
Branco	0	0	0.25	25
1	2.5	10	0.25	25
2	5.0	20	0.25	25
3	7.5	30	0.25	25

Para o cálculo dos teores de Fe, Ca, Mg, K e Na, na forma de óxidos, aplicou-se a fórmula 5.

$$\% \text{ Óxido} = \frac{C_i \times 10^{-3} \text{ (g/L)} \times V_{amostra} \times f_{dil} \times F_{con}}{m \text{ (g)}} \times 100\% \quad (5)$$

Onde:

C_i – Concentração individual do elemento

$V_{amostra}$ - Volume da amostra

f_{dil} – factor de diluição

$$F_{con} \text{ – factor de conversão: } F_{con} = \frac{PM_{\text{óxido}}}{PM_{\text{elemento}}} \quad (5)'$$

m – massa da amostra

6. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados, de cada um dos parâmetros de qualidade, obtidos na análise das 15 amostras de cimento Portland tipo II, classe 32.5, das três fábricas e do material de referência (os resultados individuais encontram-se nos anexos II e III). Todos os resultados foram submetidos a um tratamento estatístico.

Tratamento Estatístico dos Resultados

De modo a validar os resultados, diversos parâmetros estatísticos foram calculados dentre os quais:



- i. *Exactidão*: reflecte a proximidade entre o valor medido (x_i) e um valor de referência considerado verdadeiro (x_t), e relaciona-se com o *erro absoluto ou relativo* (fórmula 6) de uma medida [36]

$$\text{Erro Relativo} = \left(\frac{x_i - x_t}{x_t} \right) \times 100 \quad (6)$$

Outro parâmetro de avaliação da exactidão, é a *percentagem ou taxa de recuperação* que, segundo a AOAC [5], é a fracção ou percentagem do anólito que é recuperada quando a amostra é conduzida através do inteiro método e é dada pela fórmula 7:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{x_i}{x_t} \times 100 \quad (7)$$

- ii. *Precisão*: concordância entre 2 ou mais medições realizadas da mesma maneira, fornece a dispersão dos valores medidos em torno de um valor médio (\bar{x}), e o seu valor numérico é estimado pelo desvio padrão relativo (**RSD**) [20], [36].

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (8)$$

O desvio padrão s para duas réplicas é obtido através da fórmula (8)':

$$s = s_R \times \bar{x} \quad (8)'$$

Onde s_R é o desvio padrão relativo resultante de duas réplicas, dado por:

$$s_R = \sqrt{\left(\frac{\%RSD_1}{100\%} \right)^2 + \left(\frac{\%RSD_2}{100\%} \right)^2} \quad (8)''$$

- iii. *Limite de detecção (LD)*: representa a quantidade mínima do anólito que pode ser detectada através de um sinal do instrumento significativamente maior que o do branco. LD é ainda descrito como a concentração do anólito que dá um sinal igual ao do branco (y_B) acrescido de 3 desvios-padrão do branco (s_B) e é dado pelas fórmulas 9 [20].



$$LD = \frac{3s_y}{b} \quad \text{ou} \quad LD = y_B + 3s_B \quad (9)$$

Onde: $s_{y/x}$ - desvio padrão dos resíduos

b – declive

- iv. *O Limite de quantificação (LQ)*: representa a quantidade do anólito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com uma precisão e exactidão adequadas sob condições do método previamente estabelecidas e é dado pelas fórmulas 10 [5].

$$LQ = \frac{10s_y}{b} \quad \text{ou} \quad LQ = y_B + 10s_B \quad (10)$$

- v. *Intervalo de confiança*: zona dentro da qual se pensa que o valor verdadeiro vai cair [20]. Todos os resultados apresentam-se com os seus respectivos intervalos de confiança determinados com base na fórmula 11.

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

- vi. *Testes de Significância*

Test t-student

Para testar se há diferença significativa entre os teores experimental e teórico de cada anólito dentro de um limite de confiança específico, o t de student é calculado através da fórmula 12 [8].

$$t = \frac{|\bar{x} - x_t|}{s/\sqrt{n}} \quad (12)$$

O valor de t calculado (t_{cal}) calculado através da fórmula 12 deve ser menor que o valor de t student tabelado (t_{cri}) para que não haja diferença significativa entre a média experimental e o valor aceite [20].



ANOVA

Os testes-t são usados para comparar as médias de 2 conjuntos de dados, porém, frequentemente é necessário comparar resultados de mais de 2 conjuntos de dados, o que só é possível usando a técnica da análise de variância (ANOVA). Esta técnica permite a análise de medições que dependem de vários factores que actuam simultaneamente de modo a decidir quais os efeitos que são importantes e como estimá-los [20].

A aplicação mais simples da ANOVA é aquela em que há só 1 factor em análise, ANOVA UNIMODAL. Quando cada medição é classificada de acordo com 2 factores, aplica-se a ANOVA BIMODAL [20].

No presente trabalho aplicou-se a ANOVA BIMODAL cujas fórmulas simplificadas se encontram na Tabela 7.

Tabela 7. Fórmulas simplificadas para os cálculos em ANOVA BIMODAL [20]

Fonte de variação	SS	<i>N</i>
Entre-tratamento	$\sum_{j=1}^c \frac{r_j^2}{r} - \frac{r^2}{N}$	c-1
Entre-bloco	$\sum_{i=1}^r T_i^2 / c - T^2 / N$	r-1
Resíduo	Subtracção	Subtracção
TOTAL	$\sum_i \sum_j \frac{v_{ij}^2}{v} - \frac{r^2}{N}$	N-1

SS: soma de quadrados, *v*: graus de liberdade, **N=cr** (**c**-níveis de tratamento e **r**-blocos): n^o total de medições, **T_i**: soma das medições no grupo *i* e **T**: soma de todas as medições

6.1. RESULTADOS DE GRAVIMETRIA

As técnicas gravimétricas descritas foram aplicadas para determinação de PR, RI, SO₃ e SiO₂ nas 15 amostras de cimentos e os resultados obtidos correspondem à média de 3 réplicas de cada amostra com o respectivo intervalo de confiança a um nível de confiança de 95%.



Tabela 8. Resultados obtidos para PR, RI, SO₃ e SiO₂ para cimentos da fábrica da Matola

Amostra	PR		RI		SO ₃		SiO ₂	
CCM-08	5.72±0.06	(0.39)	1.89±0.11	(2.44)	1.17±0.12	(4.21)	18.0±0.3	(0.73)
CCM-09	4.73±0.04	(0.37)	1.11±0.19	(6.98)	1.01±0.13	(5.08)	19.0±2.8	(5.94)
CCM-10	6.97±0.07	(0.39)	1.97±0.31	(6.44)	1.23±0.04	(1.45)	17.6±2.9	(6.71)
CCM-11	9.49±0.10	(0.45)	2.62±0.23	(3.58)	1.20±0.22	(7.33)	19.4±0.7	(1.38)
CCM-12	3.65±0.11	(1.19)	1.36±0.74	(21.6)	1.22±0.19	(6.37)	19.9±1.7	(3.50)
Teor mín.	3.65±0.11		1.11±0.19		1.01±0.13		17.6±2.9	
Teor máx.	9.49±0.10		2.62±0.23		1.23±0.04		19.9±1.7	

Os valores entre parênteses correspondem às %RSD.

Tabela 9. Resultados obtidos para PR, RI, SO₃ e SiO₂ para cimentos da fábrica da Beira

Amostra	PR		RI		SO ₃		SiO ₂	
CCB-06	9.60±0.08	(0.33)	1.67±0.17	(4.16)	1.51±0.15	(4.06)	17.5±0.3	(0.80)
CCB-08	7.53±0.17	(0.89)	1.43±0.06	(1.75)	1.49±0.01	(0.20)	16.7±0.2	(0.52)
CCB-09	6.96±0.05	(0.28)	1.53±0.54	(14.3)	2.13±0.14	(2.64)	18.4±0.1	(0.16)
CCB-10	6.54±0.15	(0.90)	0.99±0.09	(3.57)	2.40±0.12	(1.94)	16.9±0.1	(0.17)
CCB-11	5.27±0.05	(0.39)	0.96±0.12	(5.16)	2.03±0.08	(1.64)	18.8±0.2	(0.48)
Teor mín.	5.27±0.05		0.96±0.12		1.49±0.01		16.7±0.2	
Teor máx.	9.60±0.08		1.67±0.17		2.40±0.12		18.8±0.2	

Os valores entre parênteses correspondem às %RSD.

Tabela 10. Resultados obtidos para PR, RI, SO₃ e SiO₂ para cimentos da fábrica de Nacala.

Amostra	PR		RI		SO ₃		SiO ₂	
CCN-08	7.95±0.06	(0.31)	0.77±0.02	(0.97)	1.25±0.60	(19.5)	17.6±0.1	(0.33)
CCN-09	7.57±0.09	(0.50)	0.45±0.10	(8.91)	0.91±0.13	(5.66)	16.7±1.0	(2.50)
CCN-10	7.67±0.24	(1.26)	0.43±0.10	(9.87)	2.18±0.03	(0.54)	17.6±0.2	(0.37)
CCN-11	8.03±0.21	(1.03)	0.34±0.18	(20.5)	1.54±0.07	(1.93)	17.4±0.4	(0.83)
CCN-12	7.42±0.09	(0.49)	0.74±0.05	(2.88)	1.27±0.09	(2.73)	16.6±0.5	(1.32)
Teor mín.	7.42±0.09		0.34±0.18		0.91±0.13		16.6±0.5	
Teor máx.	8.03±0.21		0.77±0.02		2.18±0.03		17.6±0.1	

Os valores entre parênteses correspondem às %RSD.



6.2. RESULTADOS DE FAAS E FC

6.2.1. Material de referência

Na Tabela 11 encontram-se as médias de 2 réplicas analisadas para Ca, Fe, Mg, K e Na no material de referência com o respectivo intervalo de confiança a um nível de confiança de 95%, bem como os erros relativos, limites de detecção e quantificação e percentagens de recuperação obtidos usando as médias experimentais e os teores certificados.

Tabela 11. Resultados de Ca, Fe, Mg, K e Na, na forma de óxidos, para o material de referência

Anólito	Concentração (%)		Parâmetros Estatísticos				
	Encontrada (x_i)	Certificada (x_t)	%RSD	Er(%)	LD (ppm)	LQ (ppm)	% Recuperação
CaO	45.04±0.23	47.79±0.12	0.17	5.75	0.357	1.19	94.2
MgO	0.603±0.012	0.723±0.138	0.63	16.6	0.301	1.00	83.4
Fe ₂ O ₃	0.57±0.02	0.93±0.03	1.43	39.1	0.152	0.505	60.9
K ₂ O	0.388±0.017	0.413±0.021	1.43	6.05	0.061	2.02	93.9
Na ₂ O	0.096±0.026	0.108±0.018	8.95	11.2	3.68	12.3	88.9

Na construção das curvas de calibração, a função que deu a melhor relação absorvância-concentração para os elementos analisados foi a linear (Anexo I).

6.2.2. Amostras

A seguir apresenta-se os resultados de Ca, Mg, Fe, K e Na nas 15 amostras de cimentos. Estes resultados correspondem à média de 2 réplicas de cada amostra com o respectivo desvio a um nível de confiança de 95%.



Tabela 12. Resultados obtidos para Ca, Mg, Fe, K e Na, na forma de óxidos, para cimentos da Matola

Amostra	Concentração (%)									
	CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		K ₂ O		Na ₂ O	
CCM-08	68.4±2.9	(1.40)	1.97±0.03	(0.47)	2.73±0.06	(0.76)	0.77±0.02	(1.24)	0.50±0.03	(8.95)
CCM-09	67.0±11.6	(5.72)	1.19±0.04	(0.37)	3.07±1.60	(17.1)	0.74±0.04	(1.59)	0.57±0.03	(2.13)
CCM-10	62.2±2.7	(1.43)	2.60±0.07	(0.45)	3.03±0.19	(2.11)	0.96±0.06	(2.17)	0.38±0.13	(11.1)
CCM-11	54.9±0.0	(0.02)	1.77±0.06	(0.32)	3.39±0.42	(3.99)	1.07±0.08	(2.21)	0.42±0.00	(0.02)
CCM-12	65.0±2.2	(1.10)	1.49±0.04	(0.36)	3.00±0.06	(0.70)	0.62±0.04	(2.27)	0.43±0.10	(8.03)
Teor mín.	54.9±0.0		1.17±0.06		2.73±0.06		0.62±0.04		0.38±0.13	
Teor máx.	68.4±2.9		2.60±0.07		3.39±0.42		1.07±0.08		0.57±0.03	

Os valores entre parênteses correspondem às %RSD.

Tabela 13. Resultados obtidos para Ca, Fe, Mg, K e Na, na forma de óxidos, para cimentos da Beira

Amostra	Concentração (%)									
	CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		K ₂ O		Na ₂ O	
CCB-06	62.6±4.5	(2.35)	2.64±0.02	(0.48)	2.77±0.31	(3.73)	0.61±0.08	(3.64)	0.22±0.07	(0.01)
CCB-08	64.0±1.5	(0.76)	2.84±0.06	(1.23)	2.37±0.41	(5.71)	0.83±0.07	(2.79)	0.26±0.00	(0.01)
CCB-09	64.8±0.9	(0.45)	3.01±0.03	(0.74)	2.66±0.34	(4.20)	1.15±0.21	(6.02)	0.23±0.00	(0.04)
CCB-10	58.7±13.1	(7.33)	3.01±0.02	(0.43)	2.64±1.16	(14.4)	1.36±0.32	(6.50)	0.28±0.20	(23.1)
CCB-11	58.7±18.3	(10.2)	2.56±0.01	(0.15)	2.89±0.14	(1.58)	1.03±0.12	(3.22)	0.21±0.10	(16.3)
Teor mín.	58.7±13.1		2.64±0.02		2.37±0.41		0.72±0.08		0.21±0.10	
Teor máx.	64.8±0.89		3.01±0.03		2.89±0.14		1.61±0.32		0.28±0.20	

Os valores entre parênteses correspondem às %RSD.

Tabela 14. Resultados obtidos para Ca, Fe, Mg, K e Na, na forma de óxidos, para cimentos de Nacala

Amostra	Concentração (%)									
	CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		K ₂ O		Na ₂ O	
CCN-08	66.1±1.6	(0.78)	2.87±0.40	(0.91)	2.36±0.34	(4.69)	0.63±0.08	(3.68)	0.38±0.00	(0.01)
CCN-09	68.0±1.4	(0.69)	2.37±0.45	(0.76)	2.11±0.75	(11.6)	0.72±0.08	(3.02)	0.39±0.13	(11.1)
CCN-10	65.6±2.2	(1.10)	1.89±0.01	(0.14)	3.07±0.36	(3.88)	0.87±0.11	(3.56)	0.26±0.00	(0.04)
CCN-11	66.9±1.0	(0.49)	2.07±0.04	(0.59)	3.07±0.87	(9.33)	0.88±0.04	(1.39)	0.26±0.00	(0.01)
CCN-12	72.1±19.9	(9.06)	1.84±0.01	(0.18)	2.48±0.74	(9.77)	0.95±0.13	(3.68)	0.33±0.00	(9.82)
Teor mín.	65.6±2.20		1.84±0.01		2.11±0.75		0.63±0.08		0.26±0.00	
Teor máx.	72.1±19.9		2.87±0.40		3.07±0.87		0.95±0.13		0.39±0.13	

Os valores entre parênteses correspondem às %RSD.



7. DISCUSSÃO

7.1. GRAVIMETRIA

A partir dos resultados obtidos para PR, RI, SO₃e SiO₂ para as amostras de cada fábrica pode-se tecer os seguintes comentários:

Perda ao Rubro (PR)

A norma **NP EN 197-1** [7] especifica que o limite máximo de PR no cimento Portland deve ser de 5%. Das tabelas de resultados atrás apresentadas nota-se que, com exceção das amostras CCM-09 e CCM-12 cujos valores de PR foram 4.73 ± 0.04 e 3.65 ± 0.11 respectivamente, para a maioria das amostras, incluindo das fábricas da Beira e de Nacala, os teores de PR desviam-se significativamente do limite especificado pela norma.

Segundo a literatura [1], [9], valores elevados de PR são indicação de pré-hidratação e carbonização que podem ser causadas pelo armazenamento prolongado e durante o manuseamento do cimento, visto que este material absorve facilmente humidade do ambiente. Durante o procedimento experimental verificou-se o aparecimento de partículas após calcinação das amostras, provavelmente resultantes da carbonização de impurezas ou aditivos do cimento, e, no caso do cimento Portland tipo II, os aditivos acrescentados podem conduzir a valores bastante diferenciados de PR [9].

Resíduo Insolúvel (RI)

A fim de controlar a quantidade de resíduo insolúvel no cimento Portland a norma **NP EN 197-1** [7] estipula um limite máximo de 5% para este parâmetro. As tabelas de resultados mostram que todas as amostras de cimento encontram-se abaixo deste limite, o que denota uma boa combinação das matérias-primas no processo de fabricação do cimento, principalmente para as amostras da cimenteira de Nacala que possuem os menores valores de RI.



Sulfatos (em termos de SO₃)

De acordo com a mesma norma, a quantidade máxima permitida de SO₃, para prevenir expansões devido ao excesso de sulfatos, é de 3.5%. Todas as amostras de cimento encontram-se dentro deste limite.

SiO₂

A quantidade de sílica no cimento Portland deve estar num intervalo de 17 a 25% (Tabela 2). Das tabelas de resultados verifica-se que as amostras encontram-se dentro do intervalo especificado pelas normas. Dentre as amostras analisadas as que apresentam maiores teores de sílicas são as da fábrica da Matola.

Em termos de precisão verifica-se, a partir dos valores de %RSD, que para as análises gravimétricas efectuadas, ela variou de muito boa a boa para a maioria das amostras em todos os parâmetros analisados, com excepção das %RI das amostras CCM-12, CCB-09 e CCN-11 e SO₃ da amostra CCN-08 cujas %RSD superam 10%.

7.2. FAAS E FC

7.2.1. Material de referência

Precisão

Os resultados obtidos para todos os elementos analisados no material de referência usando FAAS e fotometria de chama para o sódio sugerem que a precisão para estes métodos variou de boa a muito boa, com %RSD menores que 10%.

Exactidão

A avaliação da exactidão dos métodos de FAAS e FC foi feita através do cálculo dos erros relativos e das percentagens de recuperação de cada elemento no material de referência e dos resultados obtidos (Tabela 11) verifica-se que a exactidão variou de muito boa a boa para Ca e K



cujos erros relativos foram menores que 10% e as taxas de recuperação encontram-se dentro dos limites considerados adequados pela AOAC [5] isto é, na ordem de 90 a 108% em análises ao nível de 1000ppm.

No caso do sódio a exactidão foi boa, visto que, o erro relativo de 11.2% se encontra ligeiramente acima de 10% e a taxa de recuperação de aproximadamente 89% para uma concentração de 960ppm (Tabela 11) está dentro do limite adequado, que considera um nível de concentração de 1000ppm [5]. Ela, provavelmente, poderia ser melhorada se se tivessem observado rigorosamente algumas particularidades do fotómetro de chama, como o tempo de espera entre duas leituras consecutivas estabelecidas especificamente para o fotómetro usado nas análises.

Por outro lado, a exactidão não foi satisfatória para o Fe e Mg, cujos erros relativos encontram-se significativamente acima de 10% e as taxas de recuperação encontram-se fora do intervalo estabelecido pela AOAC [5].

Vários trabalhos na literatura, dentre os quais [31] e [22], mostram que estes elementos são comumente determinados por FAAS com uma boa exactidão, de modo que os desvios observados provavelmente estão relacionados com a ocorrência de interferências químicas durante as leituras das amostras devido às condições operacionais do equipamento que não foram adequadas para análise. Estes desvios provavelmente seriam reduzidos se no lugar de uma chama ar/acetileno fosse utilizada uma chama N₂O/acetileno, visto que em outro trabalho [27], em que se comparou a eficiência da chama ar/acetileno e N₂O/acetileno para determinação de Mg em granitos, verificou-se que a chama N₂O/acetileno foi mais precisa para este elemento.

No caso do ferro, a chama N₂O/acetileno também é recomendada em vários trabalhos e no manual analítico de FAAS [42]. No entanto, pelas razões já mencionadas para o alumínio, isto é, problemas relacionados com a pressão e disponibilidade de N₂O em diferentes instituições com equipamentos de FAAS, não foi possível efectuar as leituras desses elementos usando a chama recomendada.



Limites de Detecção e de Quantificação

Tendo em conta os limites de detecção e de quantificação para cada anólito (Tabela 11), verifica-se que para todos os elementos analisados obteve-se concentrações acima destes limites, visto ser recomendável operar-se acima destes limites [17].

7.2.2 Amostras

A partir dos resultados obtidos para Ca, Mg, Fe, K e Na para as amostras de cada fábrica de cimento analisado pode-se tecer os seguintes comentários:

Óxido de cálcio (CaO)

O teor de CaO no cimento deve variar de 60 a 68% (Tabela 2). De acordo com os resultados obtidos, com exceção da amostra CCM-11, cujo teor de CaO é de 54.9 ± 0.0 , todas as amostras contêm CaO dentro desse intervalo. A quantidade deste componente no cimento deve ser limitada porque teores baixos de CaO podem resultar em baixa resistência e quando os teores são elevados em insalubridade [1].

A precisão para este elemento variou de muito boa a boa para todas as amostras analisadas com %RSD que variam de 0.49 a 10.2%.

Óxido de Magnésio (MgO)

Os teores de MgO especificados pela norma portuguesa variam de 0.5 a 4% (Tabela 2) de modo a evitar expansões devido ao excesso de MgO no cimento. Todas as amostras encontram-se dentro deste intervalo.

As %RSD das amostras variam de 0.14 a 1.23% o que indica que a precisão foi muito boa para este elemento.



Óxido de ferro (Fe_2O_3)

Todas as amostras de cimento analisadas possuem teores de óxido de ferro dentro dos limites estabelecidos pela norma portuguesa que devem variar de 0.5 a 6% (Tabela 2).

A precisão obtida para este elemento variou de boa a muito boa, com valores de RSD que variam de 0.70 a 11.6%, com exceção das amostras CCM-09 e CCB-10 cujas %RSD superam significativamente 10%.

Álcalis (Na_2O e K_2O)

A Tabela 2 mostra que o intervalo de concentrações fixado para Na_2O e K_2O no cimento varia de 0.3 a 1.2%. Os resultados obtidos para o potássio em todas as amostras encontram-se dentro destes limites. De modo geral a precisão para este elemento foi muito boa com valores de RSD que variam de 1.39 a 6.50%.

Os teores de óxido de sódio encontram-se dentro do intervalo estipulado para todas as amostras da fábrica da Matola e as amostras CCN-08, CCN-09 e CCN-12 da fábrica de Nacala, as restantes amostras possuem teores ligeiramente abaixo destes limites. Com exceção das amostras CCB-10 e CCB-11, a precisão para este elemento variou de boa a muito boa para todas as amostras.



7.3. TESTE t-STUDENT PARA O CONTROLO DA EXACTIDÃO DOS MÉTODOS

Para comparação dos resultados experimentais e teóricos no material de referência efectuou-se o teste t-student para comparação de uma média experimental com um valor conhecido. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15. Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no material de referência

Elemento	Concentração (%)		Teste t-student (P=0.05)		
	Experimental (x_i)	Conhecida (x_t)	t_{cal}	$t_{crit} (2T, n=2, v=1)$	Resultado
CaO	45.04	47.79	6.23		✓
MgO	0.603	0.723	26.7		
Fe ₂ O ₃	0.57	0.93	62.7	12.71 ¹	
K ₂ O	0.388	0.413	1.35		✓
Na ₂ O	0.096	0.108	1.98		✓

1. t-student tabelado [26]; n- n° de medições; v- n° de graus de liberdade; P- probabilidade e ✓- indica que não há diferenças significativas entre a média experimental e o valor conhecido, $t_{cal} < t_{cri}$.

Comparando os valores obtidos para CaO, MgO, Fe₂O₃, K₂O determinados por FAAS e Na₂O determinado por FC com os valores certificados através do teste-t (Tabela 15), pode-se verificar uma boa concordância entre eles para o CaO, K₂O e Na₂O visto que para estes parâmetros não houve diferenças significativas entre os teores experimentais e certificados. Por outro lado, o teste-t mostrou que havia diferenças significativas entre os valores certificados e experimentais para o MgO e Fe₂O₃. Associando a conclusão tirada a partir do teste-t aos erros relativos e as taxas de recuperação (Tabela 11), fora dos limites estabelecidos para os métodos usados, os desvios relacionados com a análise destes elementos derivam da ocorrência de erros sistemáticos. Como já mencionado, provavelmente estes erros tenham sido causados por interferências químicas e poderiam ser reduzidos pelo uso da chama N₂O/acetileno no lugar de ar/acetileno.



7.4. ANOVA PARA COMPARAÇÃO DE VARIÂNCIAS ENTRE FÁBRICAS E AMOSTRAS

Com o objectivo de comparar a qualidade do cimento produzido pelas três fábricas em estudo, seleccionaram-se 5 amostras de cada fábrica. Estas amostras deram entrada no LEM em diferentes dias entre os meses de Março e Julho. Para analisar a existência de diferenças significativas entre as médias das variáveis entre fábricas e entre amostras da cada fábrica (visto que deram entrada no LEM em diferentes dias), os resultados obtidos para cada parâmetro de qualidade foram submetidos à análise de variância (ANOVA).

As seguintes hipóteses foram testadas:

- Poder-se-á afirmar que os resultados entre as amostras de dias diferentes de cada fábrica diferem significativamente entre si?
- Há evidência de as 3 fábricas diferirem significativamente relativamente à qualidade do cimento produzido?

A tabela 16 apresenta um exemplo da aplicação da ANOVA Bimodal para o cálcio.

Tabela 16. ANOVA para detecção de diferenças nos teores de cálcio para diferentes fábricas e amostras

Fábrica	Amostras (diferentes dias)				
	1	2	3	4	5
Matola	68.4	67.0	62.2	54.9	65.0
Beira	62.6	64.0	64.8	58.7	58.7
Nacala	66.1	68.0	65.6	66.9	72.1

ANOVA						
Fonte de variação	SS	v	MS	F	P-valor	F _{crit}
Entre-Amostras	94.6	2	47.3	3.69	0.073	4.46
Entre-Fábricas	72.3	4	18.1	1.41	0.314	3.84
Resíduo	102.6	8	12.8			
Total	269.5	14				

SS- soma de quadrados, v- n° de graus de liberdade, MS-quadrado médio, P-probabilidade e F-Fisher

Na tabela 17 encontram-se os F_{cal} e respectivos F_{crit} resultantes da aplicação da ANOVA bimodal para todos os parâmetros analisados.

Tabela 17. Quadro-resumo de ANOVA para diferentes amostras e fábricas

Parâmetro	Entre-Amostras		Resultado	Entre-Fábricas		Resultado
	F_{cal}	F_{crit}		F_{cal}	F_{crit}	
CaO	3.69		✓	1.41		✓
MgO	7.44			0.93		✓
Fe ₂ O ₃	3.95		✓	1.89		✓
K ₂ O	2.86		✓	4.20		
Na ₂ O	0.99	4.46	✓	0.65	3.84	✓
PR	1.50		✓	1.40		✓
RI	10.7			0.64		✓
SO ₃	9.98			3.49		✓
SiO ₂	3.99		✓	0.45		✓

✓- indica que não há diferenças significativas, $F_{cal} < F_{crit}$.

Tendo em conta as hipóteses em análise pode-se tecer os seguintes comentários:

— Comparando F_{cal} e F_{crit} (Tabela 17) para verificar se há diferenças significativas entre amostras para cada fábrica, nota-se que há evidência de diferenças significativas para MgO, RI e SO₃ cujas concentrações finais nas amostras de cimentos produzidos em cada fábrica variaram significativamente nos diferentes dias de Março a Julho, de modo que se deve levar em conta que outros factores poderão ter contribuído para estas diferenças.

Esses parâmetros dependem da quantidade de impurezas presentes nas matérias-primas e outras substâncias adicionadas ao cimento e as quantidades dessas impurezas podem variar consoante as condições de produção em cada fábrica. Por exemplo, a quantidade de sulfatos além de depender da quantidade de gesso adicionado ao cimento depende da quantidade de enxofre proveniente das cinzas produzidas durante a combustão dos combustíveis utilizados para queima do cru. As cinzas também podem ter provocado a variação dos teores de MgO e do RI ao longo dos diferentes dias de produção entre os meses de Março a Julho.

- Da análise de variância, ANOVA, verifica-se a existência de diferenças significativas entre fábricas somente para os resultados do potássio (Tabela 17). Esta diferença entre as 3 fábricas analisadas além de dever-se provavelmente, à quantidade de impurezas presentes nas matérias-primas e das adições acrescentadas em cada fábrica, pode dever-se também ao facto do potássio ser um elemento que facilmente pode contaminar as amostras, visto que pode estar presente no ambiente em fumos e poeiras e pode ter contaminado as amostras durante os processos de manuseamento, transporte, armazenamento e também ao longo dos procedimentos usados durante a amostragem das amostras para análise.



8. CONCLUSÕES

Após apresentação dos procedimentos efectuados e dos resultados obtidos para cada um dos parâmetros de qualidade nas amostras de cimento Portland tipo II, classe 32.5, das 3 fábricas de cimento em estudo, pode-se concluir que:

— Em termos da qualidade das amostras de cimento de cada fábrica:

Os resultados obtidos para os parâmetros de qualidade determinados por gravimetria nomeadamente, PR, RI, SO₃ e SiO₂, de um modo geral encontram-se dentro dos limites estabelecidos nas normas para um cimento de boa qualidade (Tabela 2) em todas as amostras analisadas. No entanto, com excepção das amostras da fábrica da Matola CCM-09 e CCM-12, os valores obtidos de PR encontram-se acima dos limites fixados pelas normas, o que pode estar relacionado com o tempo de armazenamento e manuseamento das amostras.

Dos resultados obtidos para os parâmetros determinados por FAAS incluindo o sódio determinado por FC, conclui-se que de um modo geral, todas as amostras analisadas cumprem com os requisitos fixados pelas normas para um cimento em termos de teores de CaO, MgO, Fe₂O₃, K₂O e Na₂O, embora os teores de Na₂O nas amostras da fábrica da Beira tenham sido ligeiramente inferiores aos teores limitados para este elemento.

O controlo da exactidão dos métodos, FAAS e FC, feito por comparação dos valores obtidos experimentalmente e os valores recomendados para o material de referência (calcário KH), através do teste t-student ao nível de confiança de 95% e através do cálculo dos erros relativos e taxas de recuperação, mostrou haver concordância entre os valores certificados e experimentais para CaO, K₂O e Na₂O, visto que não houve diferenças significativas entre os resultados. O mesmo não se verificou para o Fe₂O₃ e MgO em que as condições operacionais escolhidas, isto é, uso de chama ar/acetileno e não N₂O/acetileno, provavelmente contribuíram para os desvios observados.

— Relativamente à comparação da qualidade do cimento produzido pelas 3 fábricas:

Da análise de variância, ANOVA, efectuada para comparar os resultados obtidos para todos os parâmetros determinados nas amostras de cada fábrica produzidas em diferentes dias entre



os meses de Março e Julho verificou-se que, com exceção de MgO, RI e SO₃, não havia diferenças significativas entre os resultados obtidos para os parâmetros determinados nas amostras de cada fábrica produzidas em diferentes dias.

Comparando a qualidade do cimento entre-fábricas a partir dos resultados obtidos para cada parâmetro de qualidade verificou-se, através da ANOVA que não havia evidência de diferenças significativas entre as diferentes fábricas, com exceção do potássio cujas diferenças observadas provavelmente se deveram ao grau de impurezas das matérias-primas, adições e também à contaminação devido a fumos e poeiras adquiridas durante o manuseio, transporte e amostragem das amostras.

Em suma, a partir dos resultados obtidos para a maioria dos parâmetros químicos determinados neste trabalho para as amostras de cimento Portland tipo II, classe 32.5, analisadas verificou-se não haver evidência de diferenças significativas em termos da qualidade do cimento produzido pelas 3 fábricas em estudo, de modo que, de acordo com a literatura [3], [9] o cimento Portland com as características produzidas por estas fábricas pode ser aplicado em construções expostas a ambientes pouco agressivos, nomeadamente a situações com uma acção moderada de sulfatos ou que seja necessário baixo calor de hidratação.



9. RECOMENDAÇÕES

No presente trabalho fez-se uma comparação relativa à qualidade de amostras de cimento Portland tipo II, classe 32.5 produzido por 3 diferentes fábricas. Com o intuito de alargar o estudo nesta matéria, recomenda-se:

- Um estudo comparativo semelhante ao efectuado no presente trabalho, com o intuito de analisar cimentos de outra classe de resistência, classe 42.5 (cimentos cuja resistência mínima à compressão aos 28 dias é de 42.5MPa). Pode-se também fazer a comparação da qualidade de cimentos de classe 32.5 e cimentos de classe 42.5, tanto em amostras da mesma unidade fabril como de fábricas diferentes.
- O cálculo da composição mineralógica do cimento (Tabela 1), também chamado cálculo da composição potencial, de modo a avaliar a qualidade do clínquer e tirar mais informações sobre as propriedades e qualidade do cimento.
- A determinação de metais pesados visto que o cimento possui pequenas quantidades destes elementos (comumente chamados elementos-traço), cujos teores são normalmente limitados pelas normas, não só por eles influenciarem a qualidade do cimento como por exemplo o Zn, Cu, Cd e Pb [9] mas também por razões ambientais.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Ali, M. S.; Khan, I. A.; Hossain, M. I. (2008). Chemical analysis of ordinary Portland cement of Bangladesh. *Chemical Engineering Research Bulletin* , **12**, pp.7-10.
- [2] Araújo, M. C.; Pasquine, C. B. (1993). Um sistema simples de adição-padrão em análise por injeção em fluxo. *Química Nova* , **16** (13), pp. 182-185.
- [3] Araujo, R.; Freitas. (S/D). Materiais de Construção, disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/dau/profs/eduardo/Aglomerantes.pdf>>, acessado a 13/08/09
- [4] ASTM (1977). **C114-77: Standard methods for chemical analysis of hydraulic cement**, American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp.86-125.
- [5] Association of Official Analytical Chemists (2002). AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals, disponível em: <http://www.aoac.org/official_Methods/Slv_guidelines.pdf>, acessado a 09/03/10.
- [6] ATIC (1996). **NP EN 196-2: Métodos de ensaio de cimento**. Instituto Português de Qualidade, Ministério da Indústria e Energia, Lisboa, pp.17-19,25.
- [7] ATIC (2001). **NP EN 197-1: Métodos de ensaio de cimento**. Instituto Português de Qualidade, Ministério da Indústria e Energia, Lisboa, pp.10,11.
- [8] Chattopadhyay, P. (1995). Direct flame atomic absorption spectrophotometric determination of alkalis in geochemical samples. *Talanta* , **42**, pp.1965-1971.
- [9] Costa, C. (S/D). Técnicas de controlo de qualidade I, pp.5, 24, 43,73.
- [10] Coutinho, A. S. (1971). Fabrico e propriedades do betão. Ministério da Obras Publicas, Laboratório Nacional de Engenharia Cível, Vol.1, Lisboa, pp.123-128.
- [11] Coutinho, J. S. (2002). Cimento parte 1, disponível em:<civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/...20022003/JSC_044a064.pdf>, acessado a 20/09/09



- [12] Deane, P. G.; Lees, T. P. (1979). Sources of error in flame photometric determination of sodium and potassium in Portland cements. *The Analyst*, **1240**, pp.696-697.
- [13] Delgado, L. C.; Manning, D. C. (1967). The determination by AAS of several elements including silicon, aluminium and titanium in cement. *The Analyst*, **92**, pp.553-557.
- [14] Epstein, M. S.; Rush, T. A. (1991). The determination of low concentrations of sodium in cement by flame emission spectrometry without sample preparation. *Applied Spectroscopy*, **45** (9), pp.1568-1570.
- [15] Fréchette, G.; Hébert, J. C.; Tinh, T. P. (1979). X-ray fluorescence analysis of cements. *Analytical Chemistry*, **51** (2), pp.1240-1245.
- [16] Gonçalves, M. L. (2001). Métodos instrumentais para análise de soluções: Análise quantitativa. 4 edição, Fundação Calouste Gulberkian, Lisboa, p.97.
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Applied Chemistry*, **74** (5), pp.835-855.
- [18] Junior, J. F. (1999). Estudo comparativo de métodos analíticos para determinação de ferro e titânio em cimento Portland, Programa de pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufba.br/tde_arquivos/1/TDE-2005-07-05T120419Z-78/Publico/Dissert_Jorge%20Franco%20Jr%20SEG.pdf>, acessado a: 02/07/09
- [19] Junior, J. F.; Korn, M.; Costa, A.; Junior, A. (2001). Alternativas analíticas para determinação de ferro e titânio em cimento Portland. *Química Nova*, **24** (2), pp.195-199.
- [20] Kin, F. D. (1996). Manual de estatística aplicada à química analítica. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pp.41, 42, 54, 55, 64
- [21] Kin, F. D. (2005). Manual de química analítica para o curso de geologia. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pp.15



- [22] Law, O. W.; Lam, L.; Luk, S. F. (1995). Analysis of cement raw meal by atomic absorption spectrophotometry using a new fusion agent. *Talanta* , **42**, pp.1265-1271.
- [23] Lozano, R.; Bernal, J. P. (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), pp.329-344.
- [24] Marjanovic, L.; Mc Crindle, R.; Botha, B.; Potgieter, J. (2000). Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization. *Analytical Atomic Spectrometry* , **15**, pp.983-985.
- [25] Mendham, J.; Basset, J.; Denney, R.; Jeffery, G. (2002). Vogel, A: Análise química quantitativa, 6ª edição, LTC editora, Londres, pp.274
- [26] Miller, J. N.; Miller, J. C. (2000). Statistic and chemometrics for analytical chemistry, 4ª edição, Pearson Educational Limited, England, pp.107-147
- [27] Muteto, P. V. (2003). Determinação de cálcio e magnésio em granitos por espectrofotometria de absorção atômica, com atomização por chama, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, p.56.
- [28] Nestorides, A. (1970). Rapid methods for analysis of Portland cements. *The Analyst* , **95**, pp.51-54.
- [29] Omang, S. H. (1969). A rapid method for decompositions and comprehensive analysis of silicates by atomic spectrophotometry. *Analytical Chimica Acta* , **46**, pp.225-230.
- [30] Omatola, K. M.; Onojah, A. D. (2009). Elemental analysis of rice husk ash using X-ray fluorescence technique. *International journal of physical sciences* , **4** (4), pp.189-193.
- [31] Paulo, I. A. (2009). Análise das características químicas do cimento Portland da fábrica de Sonera do distrito de Boane, Província de Maputo. Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pp.41,42.



- [32] Pignalosa, G.; Cabrera, N.; Portillo, I.; Rouco, V.; Vázquez, L. (2001). Silicon determination in Portland cement by fluoride generation, using flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, pp.1995-1999.
- [33] Potts, P.; Ellis, A.; Kregsamer, P.; Streli, C.; West, M.; Wobrauschek, P. (1999). Atomic Spectrometry Update: X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, pp.1773-1799
- [34] Puertas, F.; Barba, A.; Gazulla, M.; Gómez, M.; Palacios, M.; Ramírez, S. (2006). Residuos cerámicos para su posible uso como materia prima en la fabricación de clinker de cemento Portland: Caracterización y activación alcalina. *Materiales de Construcción*, **56** (281), pp.73-84.
- [35] Reig, B.; Martínez, V.; Adelantado, J.; Ramos, S.; Marco, D.; Mossi, F. (1998). X-ray fluorescence analysis of iron (III), potassium and sulfur oxides in cements with a hyperbolic addition-dilution model and using a single multicomponent standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**, pp.583-585.
- [36] Ribeiro, F. A.; Ferreira, M. C. (2008). Planilha de validação: Uma ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, **31** (1), pp.89-93.
- [37] Roos, J. T.; Price, M. J. (1969). A comprehensive scheme for analysis of cement by atomic absorption spectrophotometry. *The Analyst*, **9**, pp.89-93.
- [38] Sánchez, M.; Suarez, J.; Molina, E.; Medel, A. (1987). Rapid determination of eight elements in cement and its raw mixes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2**, pp.491-495.
- [39] Shreve, N.; Brink, J. A. (1997). Indústrias de processos químicos. 4ª edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, pp.138,147.
- [40] Sieber, J.; Broton, D.; Fales, C.; Leigh, S.; Mac Donald, B.; Marlow, A.; Nettles, S.; Yen, J. (2002). Standard reference materials for cements. *Cement and Concrete Research*, **32**, pp.1899-1906.



- [41] Varas, M. J.; Buergo, M. A.; Fort, R. (2005). Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification. *Cement and Concrete Research* , **35**, pp.2055-2065.
- [42] Varian. (1998). Analytical methods, flame atomic absorption spectrometry, Editor E. Rothery, Varian Australia Pty Ltd, p.23.



ANEXOS
AI a AV



ANEXO I. Curvas de Calibração de Fe, Ca, Mg, K e Na

Neste anexo encontram-se as curvas de calibração normal incluindo tabelas com as absorvâncias e emissões médias (sódio) para cada um dos elementos analisados.

Tabela AI-1 Absorvâncias médias para padrões de ferro

Padrões	Concentração (ppm)	Abs. (média)	%RSD
Branco	0	0.011	0.000
1	0.5	0.020	0.000
2	1.0	0.029	0.000
3	1.5	0.055	0.000
4	2.0	0.071	0.000
5	2.5	0.087	0.000

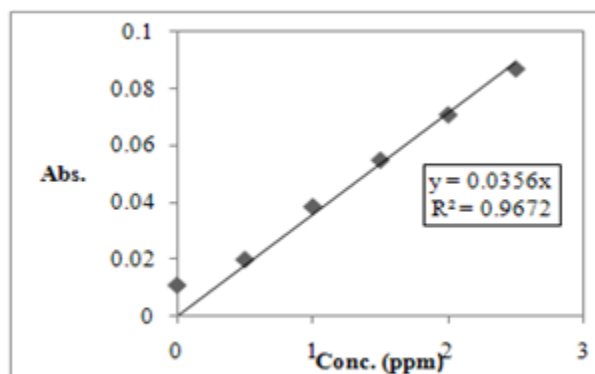


Figura AI-1 Curva de calibração de ferro

Tabela AI-2 Absorvâncias médias para padrões de cálcio

Padrões	Concentração (ppm)	Abs. (média)	%RSD
Branco	0	0.000	0.000
1	2.0	0.049	0.000
2	6.0	0.143	0.000
3	8.0	0.196	0.000
4	10.0	0.230	0.000

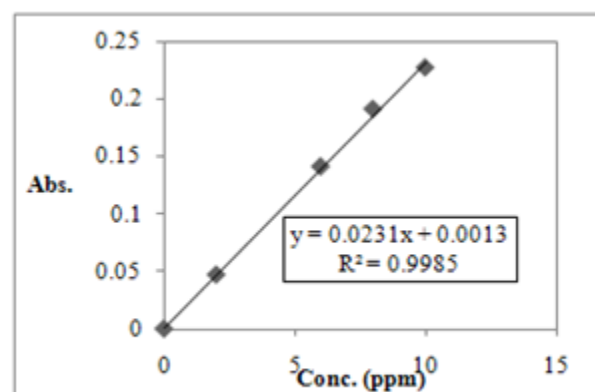


Figura AI-2 Curva de calibração de cálcio

Tabela AI-3 . Absorvâncias médias para padrões de magnésio

Padrões	Concentração (ppm)	Abs. (média)	%RSD
Branco	0	0.013	9.642
1	0.5	0.225	0.094
2	1.0	0.424	1.617
3	1.5	0.674	0.367
4	2.0	0.841	0.126
5	2.5	1.189	0.184

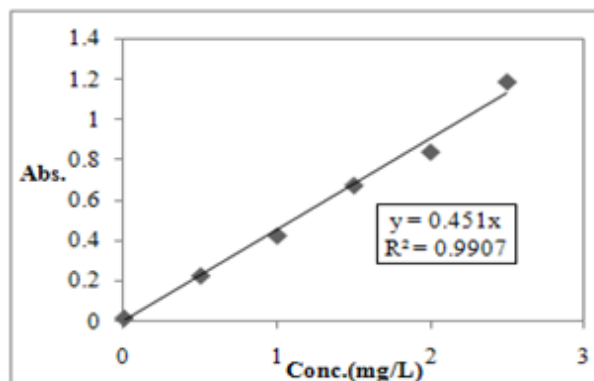


Figura AI-3 Curva de calibração de magnésio

Tabela AI-4. Absorvâncias médias para padrões de potássio

Padrões	Concentração (ppm)	Abs. (média)	%RSD
Branco	0	0.008	9.066
1	0.2	0.033	0.000
2	0.4	0.053	2.262
3	0.6	0.076	0.653
4	0.8	0.104	0.000

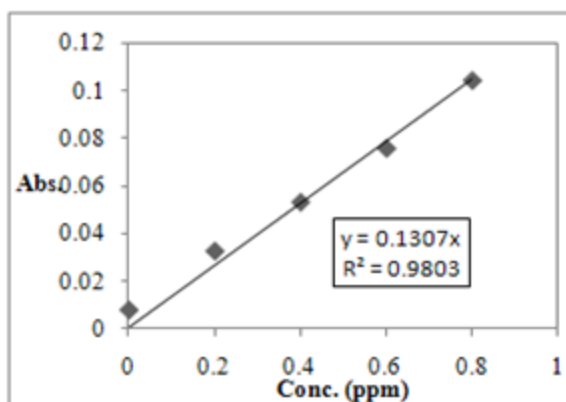


Figura AI-4 Curva de calibração de potássio

Tabela AI-5. Absorvâncias médias para padrões de sódio

Padrões	Concentração (ppm)	Emissão (média)	%RSD
Branco	0	0.000	0.000
1	10	0.110	0.000
2	20	0.240	0.000
3	30	0.325	0.000

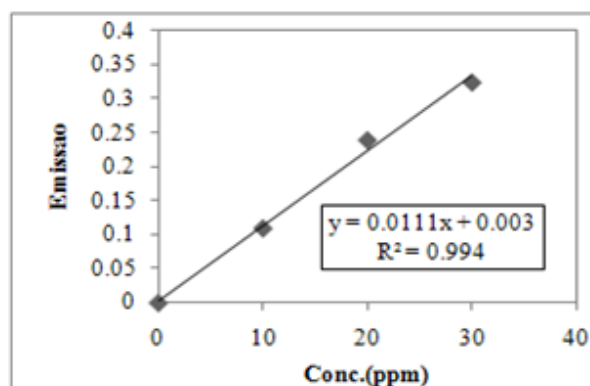


Figura AI-5 Curva de calibração de sódio

ANEXO II. Resultados individuais para PR, RI, SO₃ e SiO₂

Neste anexo apresentam-se os resultados individuais para cada uma das 3 réplicas de cada amostra analisada para estes parâmetros.

Tabela AII-1. Resultados individuais de Perda ao Rubro (PR)

Amostra	CCM-08	CCM-09	CCM-10	CCM-11	CCM-12	CCN-08	CCN-09	CCN-10	CCN-11	CCN-12	CCB-06	CCB-08	CCB-09	CCB-10	CCB-11
m_{amostra} (g)	1.0011	1.0009	0.9999	0.9998	0.9998	1.0007	1.0002	1.0003	1.0007	1.0002	1.0005	1.0013	0.9998	1.0003	1.0003
	1.0004	1.0001	1.0005	1.0003	1.0011	1.0001	1.0007	1.0003	1.0003	1.0002	1.0003	1.0007	1.0000	1.0003	1.0003
	1.0002	0.9999	1.0012	1.0006	0.9999	1.0002	1.0000	1.0003	1.0008	1.0003	1.0009	0.9997	1.0009	1.0003	1.0005
Peso do resíduo (g)	0.944	0.954	0.930	0.905	0.963	0.921	0.925	0.924	0.919	0.926	0.905	0.927	0.930	0.935	0.948
	0.943	0.953	0.931	0.905	0.964	0.921	0.925	0.924	0.920	0.926	0.904	0.925	0.930	0.935	0.947
	0.943	0.952	0.932	0.906	0.964	0.921	0.924	0.922	0.921	0.926	0.905	0.924	0.931	0.934	0.948
% PR	5.70	4.72	6.97	9.50	3.64	7.96	7.53	7.63	8.12	7.46	9.58	7.46	6.95	6.48	5.25
	5.75	4.73	7.00	9.53	3.70	7.92	7.58	7.60	7.98	7.39	9.64	7.59	6.98	6.57	5.29
	5.72	4.75	6.94	9.44	3.61	7.96	7.60	7.78	7.98	7.41	9.59	7.52	6.94	6.59	5.28
x	5.72	4.73	6.97	9.49	3.65	7.95	7.57	7.67	8.03	7.42	9.60	7.53	6.96	6.54	5.27
s	0.022	0.018	0.027	0.042	0.043	0.025	0.038	0.096	0.083	0.036	0.032	0.067	0.019	0.059	0.021

Tabela AII-2. Resultados individuais de Resíduo Insolúvel (RI)

Amostra	CCM-08	CCM-09	CCM-10	CCM-11	CCM-12	CCN-08	CCN-09	CCN-10	CCN-11	CCN-12	CCB-06	CCB-08	CCB-09	CCB-10	CCB-11
m_{amostra} (g)	1.0003	1.0004	1.0006	1.0002	1.0002	1.0008	1.0003	1.0004	1.0000	1.0006	1.0009	1.0004	1.0005	1.0002	1.0006
	1.0001	1.0005	1.0008	1.0002	1.0003	1.0000	1.0002	1.0005	1.0009	1.0002	1.0010	1.0007	1.0002	1.0000	1.0010
	1.0004	1.0008	1.0011	1.0006	1.0008	0.9999	1.0002	1.0003	1.0001	1.0004	1.0001	1.0005	1.0008	1.0010	1.0011
Peso do resíduo (g)	0.019	0.012	0.019	0.026	0.014	0.008	0.005	0.005	0.004	0.007	0.016	0.014	0.016	0.009	0.010
	0.019	0.011	0.021	0.025	0.016	0.008	0.005	0.004	0.003	0.008	0.017	0.015	0.012	0.010	0.093
	0.018	0.015	0.019	0.027	0.011	0.003	0.004	0.006	0.004	0.013	0.016	0.014	0.014	0.010	0.005
% RI	1.94	1.17	1.87	2.59	1.38	0.77	0.49	0.46	0.41	0.73	1.64	1.43	1.60	0.95	1.00
	1.88	1.06	2.11	2.55	1.65	0.78	0.46	0.40	0.27	0.76	1.75	1.46	1.17	1.02	0.93
	1.85	1.46	1.92	2.73	1.06	0.72	0.41	0.60	0.35	1.31	1.62	1.41	1.42	0.99	0.50
x	1.89	1.11	1.97	2.62	1.36	0.76	0.45	0.43	0.34	0.74	1.67	1.43	1.51	0.99	0.96
s	0.046	0.078	0.126	0.094	0.295	0.007	0.040	0.042	0.070	0.021	0.070	0.025	0.216	0.035	0.049

ANÁLISE QUÍMICA COMPARATIVA DA QUALIDADE DO CIMENTO PORTLAND TIPO II, CLASSE 32,5, DAS FÁBRICAS DA
MATOLA, BEIRA E NACALA

Cont.

Tabela AII-3. Resultados individuais de sulfatos (em forma de SO₃)

Amostra	CCM-08	CCM-09	CCM-10	CCM-11	CCM-12	CCN-08	CCN-09	CCN-10	CCN-11	CCN-12	CCB-06	CCB-08	CCB-09	CCB-10	CCB-11
m _{amostra} (g)	1.0003	1.0004	1.0006	1.0002	1.0002	1.0008	1.0003	1.0004	1.0000	1.0006	1.0009	1.0004	1.0005	1.0002	1.0006
	1.0001	1.0005	1.0008	1.0002	1.0003	1.0000	1.0002	1.0005	1.0009	1.0002	1.0010	1.0007	1.0002	1.0000	1.0010
	1.0004	1.0008	1.0011	1.0006	1.0008	0.9999	1.0002	1.0003	1.0001	1.0004	1.0001	1.0005	1.0008	1.0010	1.0011
Peso do resíduo (g)	0.035	0.028	0.035	0.038	0.0339	0.0317	0.0280	0.0634	0.0455	0.0364	0.0487	0.0435	0.0623	0.0687	0.0584
	0.033	0.030	0.036	0.032	0.0371	0.0417	0.0267	0.0640	0.0453	0.0365	0.0427	0.0437	0.0604	0.0714	0.0505
	0.035	0.030	0.036	0.035	0.0426	0.0359	0.0250	0.0634	0.0439	0.0382	0.0452	0.0436	0.0637	0.0702	0.0598
% SO ₃	1.20	0.97	1.21	1.29	1.16	1.09	0.96	2.17	1.56	1.25	1.67	1.49	2.14	2.36	2.00
	1.11	1.04	1.24	1.11	1.27	1.43	0.92	2.19	1.55	1.25	1.46	1.50	2.07	2.45	1.73
	1.20	1.02	1.24	1.19	1.46	1.23	0.86	2.17	1.51	1.31	1.55	1.49	2.18	2.41	2.05
x	1.17	1.01	1.23	1.20	1.22	1.25	0.91	2.18	1.54	1.27	1.51	1.49	2.13	2.40	2.03
s	0.049	0.051	0.018	0.088	0.078	0.243	0.052	0.012	0.029	0.035	0.061	0.003	0.056	0.047	0.033

Tabela AII-4. Resultados individuais de sílica (SiO₂)

Amostra	CCM-08	CCM-09	CCM-10	CCM-11	CCM-12	CCN-08	CCN-09	CCN-10	CCN-11	CCN-12	CCB-06	CCB-08	CCB-09	CCB-10	CCB-11
m _{amostra} (g)	0.5012	0.5008	0.5012	0.5004	0.5004	0.5004	0.5003	0.5007	0.5004	0.5001	0.5005	0.5005	0.5006	0.5006	0.5003
	0.5005	0.5002	0.5010	0.5002	0.5002	0.5003	0.5000	0.5003	0.5007	0.5004	0.5005	0.5004	0.5001	0.5000	0.5008
	0.5011	0.4999	0.5004	0.5007	0.5007	0.5004	0.5001	0.5002	0.5001	0.5005	0.5005	0.5004	0.5008	0.5007	0.5001
mSiO ₂ (g)	0.0901	0.0957	0.0924	0.0981	0.0975	0.0881	0.0849	0.0883	0.0880	0.0820	0.0870	0.0834	0.0921	0.0846	0.0938
	0.0895	0.0876	0.0834	0.0963	0.1024	0.0885	0.0819	0.0881	0.0868	0.0836	0.0878	0.0840	0.0918	0.0843	0.0922
	0.0909	0.0944	0.0839	0.0922	0.0993	0.0827	0.0745	0.0876	0.0867	0.0836	0.0884	0.0858	0.0967	0.0770	0.0944
% SiO ₂	17.98	19.11	18.44	19.62	19.48	17.61	16.97	17.64	17.59	16.40	17.38	16.66	18.40	16.90	18.75
	17.88	17.51	16.65	19.24	20.47	17.69	16.38	17.61	17.34	16.71	17.54	16.79	18.36	16.86	18.41
	18.14	18.88	16.77	18.42	19.83	16.53	14.90	17.51	17.34	16.70	17.66	17.15	19.31	15.38	18.88
x	18.00	19.00	17.60	19.43	19.98	17.65	16.67	17.59	17.42	16.55	17.53	16.72	18.38	16.88	18.81
s	0.130	1.129	1.180	0.268	0.698	0.059	0.417	0.064	0.144	0.219	0.140	0.087	0.029	0.028	0.090

ANEXO III. Resultados individuais para FAAS e FC

Neste anexo apresentam-se os resultados individuais para cada uma das 2 réplicas analisadas para Fe, Ca, Mg, K e Na.

Tabela AIII-1. Resultados experimentais individuais para o ferro, incluindo as massas pesadas para as amostras.

Amostra	m _{amostra} (g)	V _(amostra) (ml)	Abs.	Conc.(ppm)	%Fe	%Fe ₂ O ₃
KH	0.2005	100	0.029	0.803	0.400	0.572
	0.2003		0.028	0.786	0.392	0.561
CCM-08	1.0005	250	0.055	1.536	1.92	2.74
	1.0002		0.054	1.519	1.90	2.71
CCM-09	1.0002	250	0.069	1.929	2.41	3.44
	1.0004		0.054	1.513	1.89	2.70
CCM-10	1.0005	250	0.060	1.673	2.09	2.99
	1.0001		0.061	1.724	2.15	3.08
CCM-11	1.0005	250	0.066	1.844	2.30	3.29
	1.0002		0.070	1.951	2.44	3.48
CCM-12	1.0006	200	0.075	2.114	2.09	2.99
	1.0001		0.075	2.094	2.11	3.02
CCN-08	1.0001	200	0.063	1.597	1.60	2.28
	1.0002		0.067	1.707	1.71	2.44
CCN-09	1.0008	200	0.061	1.603	1.60	1.94
	1.0008		0.051	1.360	1.36	2.99
CCN-10	1.0002	250	0.056	1.675	2.09	3.16
	1.0007		0.054	1.770	2.21	2.21
CCN-11	1.0005	250	0.042	1.086	1.54	2.21
	1.0004		0.048	1.237	1.55	2.21
CCN-12	1.0003	250	0.057	1.444	1.62	2.31
	1.0001		0.051	1.293	1.86	2.65
CCB-06	1.0004	250	0.057	1.513	1.89	2.71
	1.0004		0.060	1.595	1.99	2.85
CCB-08	1.0007	200	0.054	1.595	1.59	2.28
	1.0006		0.058	1.729	1.73	2.47
CCB-09	1.0003	250	0.049	1.449	1.81	2.59
	1.0008		0.052	1.538	1.92	2.74
CCB-10	1.0008	250	0.052	1.329	1.66	2.37
	1.0008		0.064	1.630	2.04	2.91
CCB-11	1.0006	200	0.067	2.003	2.00	2.86
	1.0003		0.069	2.048	2.05	2.92

Cont.

Tabela AIII-2. Resultados experimentais individuais para cálcio e magnésio.

Amostra	Cálcio*			Magnésio			
	Conc.(ppm)	%Ca	%CaO	Abs.	Conc. (ppm)	%Mg	%MgO
KH	8.069	32.3	45.1	0.655	1.45	0.365	0.604
	6.762	26.9	45.0	0.649	1.44	0.359	0.599
CCM-08	9.681	48.4	67.7	0.835	1.85	1.16	1.93
	9.871	49.3	69.1	0.869	1.93	1.20	2.00
CCM-09	9.961	49.8	69.7	0.645	1.43	0.72	1.19
	9.189	45.9	64.3	0.631	1.40	0.70	1.17
CCM-10	8.798	43.9	61.6	0.560	1.24	1.55	2.56
	8.977	44.9	62.8	0.567	1.26	1.57	2.62
CCM-11	3.136	39.2	54.9	0.762	1.69	1.06	1.76
	3.136	39.2	54.9	0.774	1.72	1.07	1.79
CCM-12	5.866	46.1	64.6	0.800	1.77	0.89	1.48
	5.932	46.8	65.6	0.811	1.80	0.90	1.50
CCN-08	5.866	46.9	65.7	0.804	1.67	1.68	2.79
	5.855	47.4	66.4	0.754	1.78	1.78	2.97
CCN-09	6.051	48.4	67.7	0.669	1.48	1.48	2.47
	6.110	48.8	68.4	0.613	1.36	1.36	2.26
CCN-10	9.295	46.5	65.1	0.814	0.57	1.13	1.19
	9.446	47.2	66.1	0.827	0.58	1.15	1.21
CCN-11	9.526	47.6	66.7	0.862	1.54	1.19	1.20
	9.521	47.9	67.1	0.928	1.55	1.28	1.22
CCN-12	10.962	54.8	76.1	0.792	1.62	1.10	1.83
	9.640	48.2	67.5	0.802	1.86	1.11	1.85
CCB-06	9.099	45.5	63.7	0.562	1.89	1.56	2.59
	8.801	43.9	61.6	0.581	1.99	1.61	2.68
CCB-08	5.688	45.5	63.7	0.780	1.59	1.72	2.88
	5.749	45.9	64.4	0.763	1.73	1.69	2.82
CCB-09	9.229	45.5	64.6	0.651	1.81	1.80	3.01
	9.293	46.4	65.0	0.654	1.92	1.81	3.02
CCB-10	7.963	39.8	0.052	0.657	1.66	1.82	3.03
	8.833	44.3	0.064	0.647	2.04	1.79	2.98
CCB-11	11.255	44.9	0.067	0.741	2.00	1.64	2.74
	9.735	38.9	0.069	0.644	2.05	1.43	2.38

*O equipamento utilizado para efectuar as leituras do Ca não dava valores de absorvância.



Cont.

Tabela AIII-3. Resultados experimentais individuais para sódio e potássio

Amostra	Sódio				potássio			
	Emissão	Conc. (ppm)	%Na	%Na ₂ O	Abs.	Conc. (ppm)	%K	%K ₂ O
KH	0.04	3.33	0.07	0.09	0.042	0.319	0.33	0.38
	0.045	3.78	0.08	0.10	0.043	0.325	0.32	0.39
CCM-08	0.17	15.05	0.37	0.507	0.074	0.566	0.71	0.85
	0.16	14.59	0.36	0.492	0.060	0.461	0.58	0.69
CCM-09	0.19	16.85	0.42	0.568	0.060	0.461	0.59	0.72
	0.19	16.85	0.42	0.567	0.062	0.476	0.64	0.77
CCM-10	0.14	12.34	0.31	0.416	0.083	0.666	0.79	0.95
	0.12	10.54	0.26	0.355	0.083	0.755	0.80	0.96
CCM-11	0.14	12.34	0.31	0.416	0.087	0.428	0.83	1.00
	0.14	12.34	0.31	0.416	0.099	0.755	0.94	1.14
CCM-12	0.17	15.05	0.30	0.405	0.056	0.428	0.43	0.51
	0.19	16.85	0.34	0.540	0.058	0.441	0.44	0.53
CCN-08	0.16	14.14	0.28	0.381	0.068	0.520	0.52	0.63
	0.16	14.14	0.28	0.381	0.068	0.519	0.52	0.75
CCN-09	0.15	13.24	0.26	0.357	0.081	0.621	0.52	0.75
	0.17	13.50	0.31	0.417	0.075	0.571	0.57	0.69
CCN-10	0.09	7.84	0.19	0.264	0.071	0.571	0.71	0.86
	0.09	7.84	0.19	0.264	0.076	0.582	0.73	0.88
CCN-11	0.09	7.84	0.19	0.264	0.076	0.579	0.72	0.87
	0.09	7.84	0.19	0.264	0.077	0.586	0.73	0.88
CCN-12	0.11	9.64	0.24	0.325	0.080	0.612	0.77	0.92
	0.11	9.64	0.24	0.325	0.082	0.626	0.81	0.94
CCB-06	0.07	6.04	0.15	0.203	0.047	0.362	0.45	0.54
	0.08	6.94	0.19	0.234	0.059	0.449	0.56	0.67
CCB-08	0.11	9.64	0.24	0.260	0.072	0.554	0.55	0.67
	0.11	9.64	0.24	0.260	0.080	0.614	0.61	0.74
CCB-09	0.08	6.94	0.17	0.234	0.041	0.313	0.78	0.94
	0.08	6.94	0.17	0.234	0.043	0.331	0.83	0.99
CCB-10	0.11	9.64	0.24	0.325	0.057	0.435	1.08	1.31
	0.08	6.94	0.17	0.234	0.061	0.468	1.17	1.41
CCB-11	0.08	6.94	0.14	0.187	0.051	0.490	0.77	0.93
	0.10	8.74	0.17	0.235	0.061	0.361	0.93	1.12

ANEXO IV. Curvas de calibração de potássio e cálcio obtidos por XRF

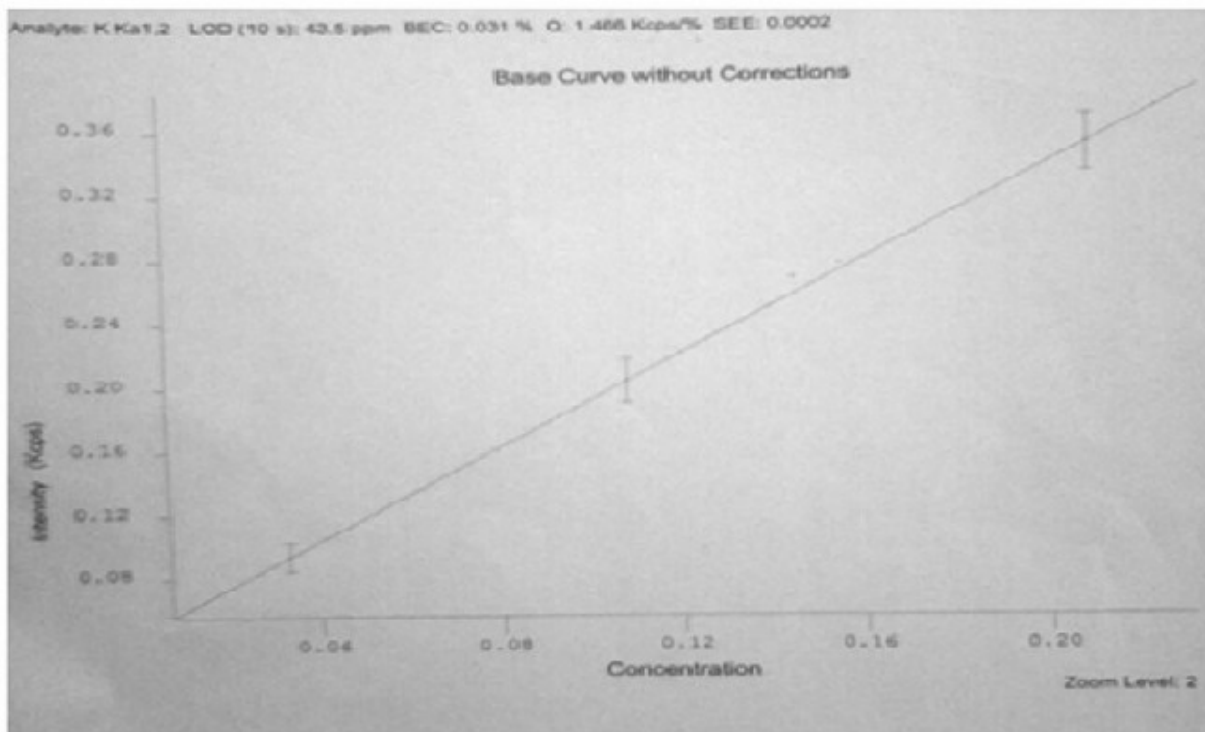


Figura IV-1 . Curva de calibração de potássio

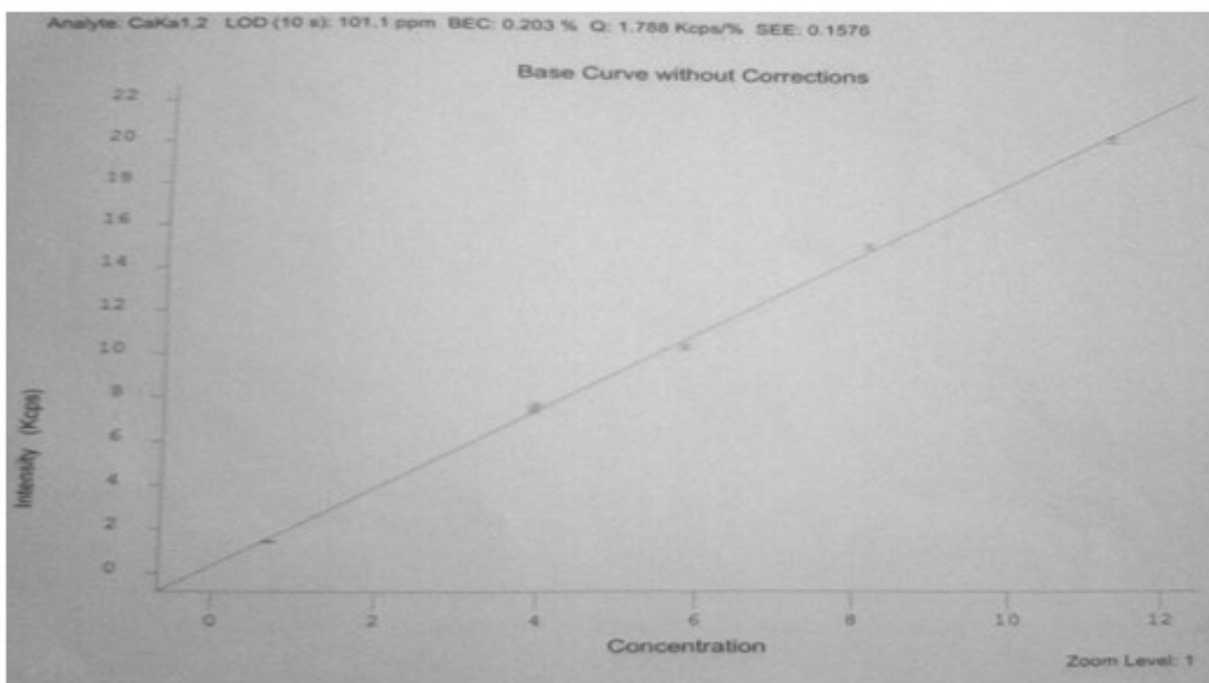


Figura AIV-2 Curva de calibração de cálcio

ANEXO V. Resultados de XRF

Na tabela AV-1 encontram-se os resultados de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si, com os seus respectivos limites de detecção, para todas amostras obtidos por XRF.

Tabela AV-1. Resultados obtidos para XRF

Amostra	Elemento/ conc. (%)						
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
KH	2.79	66.4	0.396	0.788	1.149	0.157	17.08
CCM-08	4.38	73.6	1.85	1.14	4.66	0.312	21.68
CCM-09	4.81	75.6	2.35	0.927	2.62	0.346	21.9
CCM-10	4.64	72.7	1.73	1.27	6.01	0.277	21.5
CCM-11	4.78	71.4	1.92	1.13	4.08	0.282	21.7
CCM-12	4.85	73.6	2.25	1.04	3.38	0.330	22.3
CCN-08	4.39	74.5	1.62	1.07	5.84	0.252	20.9
CCN-09	4.39	75.4	1.67	0.911	4.78	0.233	21.2
CCN-10	4.24	74.5	1.63	0.864	4.55	0.23	20.9
CCN-11	4.31	74.6	1.64	0.918	4.68	0.237	20.9
CCN-12	4.38	75.1	1.67	0.84	4.35	0.250	20.9
CCB-06	4.37	72.5	1.64	1.07	5.67	0.235	21.9
CCB-08	4.43	72.2	1.67	1.21	6.33	0.236	21.4
CCB-09	4.50	72.4	1.68	1.19	6.43	0.247	21.4
CCB-10	4.55	72.3	1.68	1.21	6.52	0.243	21.4
CCB-11	4.63	72.7	1.74	1.23	6.38	0.245	21.7
LD (ppm)	–	101.1	60.2	43.5	384.7	186.9	–