



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA



**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CALCÁRIO DO
DISTRITO DE MUANZA (SOFALA) PARA PRODUÇÃO
DE CAL E PARA USO NA AGRICULTURA**



Autor: Fijamo Geraldo Lourenço



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA



**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CALCÁRIO DO
DISTRITO DE MUANZA (SOFALA) PARA PRODUÇÃO
DE CAL E PARA USO NA AGRICULTURA**



Autor: Fijamo Geraldo Lourenço

Supervisora: Prof^ª. Doutora Fung Dai Kin (U.E.M)

Co-Supervisor: dr. Moisés Eugénio Mabui (L.E.M)

Maputo; Maio de 2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

Aos meus queridos pais **Geraldo Lourenço Fijamo e Amimo Tete Boronge**, que sempre se sacrificaram para que tudo isto acontecesse, e que com todo o amor e paciência sempre apoiaram os meus estudos.

Aos meus irmãos: **Noémia Geraldo Lourenço, Rofino Geraldo Lourenço, Angelina Geraldo Lourenço, Geraldo Lourenço Júnior e Erzen Geraldo Lourenço**, pela perseverança durante a minha ausência aos seus alcances, nos momentos que tanto precisavam de mim, ao longo da minha formação.

Aos meus queridos primos e tios, especialmente os tios **Moisés Félix, Calado Tete Boronge, Mónica Miguel Langa, Temótea Lourenço Fijamo e Fijamo Estevão Fijamo**, que sempre acreditam em mim e ensinam a relevância de uma formação académica.

Aos meus saudosos avós e tios, **Lourenço Fijamo, Nolita Rondão e Tito Tete Boronge, Timóteo Lourenço Fijamo** (Falecidos) onde queira que estejais, gostaria que soubessem que só estão longe dos meus olhares, mas bem dentro do meu coração, pois sinto a vossa presença me guiando, sobretudo nos momentos difíceis da vida.

A Vós, dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a **DEUS** que sempre tem iluminado o meu caminho e me acompanhado durante todos os momentos fáceis e difíceis da vida.

Agradeço imenso à **Prof.^a Doutora Fung Dai Kin** (U.E.M), pela supervisão e por ter facultado dados e fontes de informação na realização deste trabalho, e pela generosidade e paciência que palavras me faltam para dizer o meu muito obrigado.

Quero agradecer em especial ao **dr. Moisés Eugénio Mabui** (L.E.M), pela co-supervisão do trabalho e acompanhamento durante a estadia no estágio.

Ao **dr. Jaime Mandlate** (U.E.M) e a **dr.^a Carla Augusto Macia** (L.E.M), pelo acompanhamento e críticas sábias durante as práticas laboratoriais e na elaboração do relatório final.

A todos os funcionários do departamento de química do L.E.M, especialmente o **dr. Eugénio de Azevedo Júnior** (Geotecnia) e os técnicos Euletério Mondjane, Amina Timbane, Maria dos Anjos, Emília Duarte (colega), Alberto Machava e Tomás Macuácua pela ajuda indispensável durante a execução deste trabalho.

A todos os docentes do departamento de química da U.E.M, colegas e amigos em especial **Frederico Pagocho, Felisberto Jaime Gomes** (Mano Beto) e **Osório Mucanze**, vai o meu agradecimento.

À fábrica de Cimentos de Moçambique-Matola pela disponibilidade do espectrómetro de XRF, para a análise completa das amostras, e à Direcção Nacional de Geologia em especial a **dr.^a Filipina** por ter facultado o material de referência.

Aos meus Pais e Irmãos vai um agradecimento muito especial pelo acompanhamento e apoio moral durante a minha formação.

A todos os que directa ou indirectamente contribuíram para que este sonho se tornasse uma realidade, vai um meu muito obrigado. **Pelo vosso acompanhamento, a vossa instrução e mais, EU SOU ETERNAMENTE MUITO GRATO.**

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado por mim, com base nos recursos a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, Maio de 2012

O autor

.....
(Fijamo Geraldo Lourenço)

“A verdadeira medida de um Homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio.”

Martin Luther King Jr.

Sucesso é conseguir o que você quer.

Felicidade é conseguir o que você quis.

Fijamo Geraldo Lourenço, 04 de Abril de 2010

Glossário de abreviaturas e acrónimos

Abs.	Absorvância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	Norma Americana
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos e Correctivos Agrícolas
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
C	Concentração do anólito
Conc	Concentração
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CIM	Cimentos de Moçambique
DNG	Direcção Nacional de Geologia
e	Precisão da balança analítica
LNG	Laboratório Nacional de Geologia
Er	Erro relativo
F. diluição	Factor de diluição
FC	Fotometria de Chama
FAAS	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Atomização por Chama
H _a	Hipótese alternativa
H _o	Hipótese nula
IC	Intervalo de confiança a 95% e Probabilidade de 0.05
LEM	Laboratório de Engenharia de Moçambique
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m	Massa
M _i	Amostra (onde: i = 1,2,3,4 e 5)
m _a	Massa da amostra
m _{pp}	Massa do precipitado
MAE	Ministério da Administração Estatal
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MR	Material de referência

NP EN	Norma Portuguesa adoptada da Norma Europeia
PR	Perda ao rubro
RI	Resíduos insolúveis
%R	Percentagem de recuperação
%RSD	Percentagem do desvio padrão relativo
$s_{y/x}$	Desvio padrão dos resíduos
s	Desvio padrão
t	t de “student”
\bar{x}	Média dos teores experimentais de uma amostra
λ	Comprimento de onda (nm)
μ	Teor médio certificado do óxido no material de referência
XRF	Fluorescência de Raios-X

RESUMO

- ❖ O presente trabalho pretende avaliar a qualidade do calcário do distrito de Muanza para produção de cal laboratorial e uso na agricultura para correcção do pH do solo. Para o efeito cinco (5) amostras foram analisadas, tendo-se efectuado para cada uma das amostras as determinações de PR, RI, SO_3 e SiO_2 por gravimetria, CaO, MgO, Fe_2O_3 e Al_2O_3 por FAAS, Na_2O e K_2O por FC e SO_3 , SiO_2 , CaO, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O por XRF.
- ❖ O controlo da exactidão dos dois métodos instrumentais foi feito por comparação dos valores obtidos experimentalmente por ambos os métodos e os valores recomendados para o material de referência KH, mostrou uma boa concordância entre os valores.
- ❖ A precisão dos resultados obtidos com a gravimetria foi muito boa para PR e RI, e boa para SO_3 e SiO_2 ; com FAAS foi muito boa para CaO e MgO, e boa para Al_2O_3 e Fe_2O_3 ; com FC foi muito boa para; e com XRF foi muito boa para SO_3 , Fe_2O_3 , CaO, Na_2O e K_2O e boa para SiO_2 , Al_2O_3 e MgO, nas amostras; no material de referência foi muito boa para o FAAS, boa para o FC e muito boa para XRF.
- ❖ A comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos (XRF e FAAS, XRF e FC e XRF e Gravimetria), através do teste-t emparelhado, num nível de significância de 95%, mostrou não haver diferença significativa entre os resultados obtidos por dois métodos.
- ❖ As amostras foram agrupadas em função das suas características geológicas em dois grupos: 1º grupo composto por amostras M_1 , M_4 e M_5 e outro composto por M_2 e M_3 ; as amostras do 1º grupo são calcários (rochas sedimentares-biogénicas) e as do 2º grupo são granitos (rochas magmáticas-plutónicas félsicas), porque são ricas em sílica (SiO_2).
- ❖ Com base nos resultados experimentais obtidos, apenas os calcários do distrito de Muanza do 1º grupo (M_1 , M_4 e M_5) reúnem as composições químicas para serem usados para ambos os fins atrás referidos.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJECTIVOS DO TRABALHO	3
2.1. Objectivo geral.....	3
2.2. Objectivos específicos	3
3. METODOLOGIA DO TRABALHO	4
3.1. Pesquisa bibliográfica	4
3.2. Parte experimental	4
3.3. Tratamento dos resultados	5
3.4. Elaboração do relatório final.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1. Enquadramento geográfico da área em estudo	6
4.2. Características geológicas da área em estudo	7
4.3. Clima, Hidrografia, Topografia e Solos.....	8
4.4. Agricultura	8
4.5. Calcários	10
4.5.1. Conceito e origem	10
4.5.2. Propriedades físico-químicas dos calcários.....	11
4.5.3. Classificação dos calcários.....	12
4.5.4. Impurezas contidas nos calcários	12
4.6. Análise química dos calcários.....	13

4.7. Usos e especificações gerais dos calcários.....	14
4.8. Especificações do calcário para a produção de cal laboratorial e aplicação na agricultura	14
4.8.1. Uso de calcário para a produção de cal laboratorial	14
4.8.2. Uso de calcário na agricultura para a correção do pH de solo.....	18
5. PARTE EXPERIMENTAL	26
5.1. Materiais, reagentes e equipamentos	26
5.1.1. Lavagem do material.....	28
5.1.2. Colheita das amostras.....	28
5.1.3. Pré-tratamento das amostras.....	30
5.1.4. Material de referência.....	31
5.2. Determinações gravimétricas.....	31
5.2.1. Determinação da perda ao rubro (%PR)	31
5.2.2. Determinação de resíduos insolúveis incluindo a sílica (%RI + SiO ₂).....	32
5.2.3. Determinação de sílica (%SiO ₂).....	33
5.2.4. Determinação de trióxido de enxofre (%SO ₃), sob a forma de sulfato (SO ₄ ⁻²).....	34
5.3. Determinações instrumentais	36
5.3.1. Solubilização do material de referência e das amostras para determinações por FAAS e FC	36
5.3.2. Parâmetros instrumentais usados na determinação de Ca, Mg, Fe, Al, Na e K	36
5.4. Determinações por FAAS	37
5.5. Determinações por FC	38

5.6. Determinações por XRF	39
6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	40
6.1. Determinações gravimétricas dos calcários em estudo.....	40
6.2. Determinações por FAAS dos calcários em estudo.....	42
6.3. Determinações por FC dos calcários em estudo	43
6.4. Determinações por XRF dos calcários em estudo	44
6.5. Resultados das determinações do material de referência.....	47
6.6. Limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD).....	48
6.7. Percentagem de recuperação (%R)	49
7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	51
7.1. Teste-t emparelhado de comparação dos resultados obtidos por dois métodos.....	51
8. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	53
8.1. Determinações gravimétricas.....	53
8.2. Determinações instrumentais (FAAS, FC e XRF).....	56
9. CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do calcário em função do teor de CaCO_3 (%p/p).....	12
Tabela 2: Normas usadas para o calcário na produção da cal laboratorial e no uso na correcção de pH do solo.....	18
Tabela 3: Faixas de pH do solo.....	21
Tabela 4: Localização dos pontos de amostragem	29
Tabela 5: Composição química do material de referência KH.....	31
Tabela 6: Parâmetros instrumentais em FAAS e FC dos elementos em estudo	37
Tabela 7: Teores da perda ao rubro (%PR) dos calcários do distrito de Muanza	40
Tabela 8: Teores de resíduos insolúveis (%RI) dos calcários do distrito de Muanza ..	40
Tabela 9: Teores de SO_3 (%) dos calcários dos distrito de Muanza (gravimetria).....	41
Tabela 10: Teores de SiO_2 (%) dos calcários do distrito de Muanza (gravimetria).....	41
Tabela 11: Teores de % (RI + SiO_2) dos calcários do distrito de Muanza.....	41
Tabela 12: Teores de CaO (%) dos calcários de Muanza (FAAS).....	42
Tabela 13: Teores de MgO (%) dos calcários de Muanza (FAAS).....	42
Tabela 14: Teores de Fe_2O_3 (%) dos calcários de Muanza (FAAS).....	43
Tabela 15: Teores de Al_2O_3 (%) dos calcários de Muanza (FAAS).....	43
Tabela 16: Teores de Na_2O (%) dos calcários de Muanza (FC).....	44
Tabela 17: Teores de K_2O (%) dos calcários de Muanza (FC).....	44
Tabela 18: Teores de SiO_2 (%) dos calcários do distrito de Muanza (XRF)	45
Tabela 19: Teores de SO_3 (%) dos calcários do distrito de Muanza (XRF).....	45
Tabela 20: Teores de Al_2O_3 (%) dos calcários de Muanza (XRF).....	45
Tabela 21: Teores de Fe_2O_3 (%) dos calcários de Muanza (XRF).....	46
Tabela 22: Teores de CaO (%) dos calcários de Muanza (XRF).....	46
Tabela 23: Teores de MgO (%) dos calcários de Muanza (XRF).....	46
Tabela 24: Teores de Na_2O (%) dos calcários de Muanza (XRF).....	47
Tabela 25: Teores de K_2O (%) dos calcários de Muanza (XRF).....	47
Tabela 26: Resultados das determinações do material de referência (FAAS e FC).....	48
Tabela 27: Resultados das determinações do material de referência (XRF).....	48

Tabela 28: Valores de LQ e LD dos elementos em estudo.....	49
Tabela 29: Erros relativos (%Er) e percentagens de recuperação (%R).....	50
Tabela 30: Comparação dos resultados obtidos por dois métodos.....	51
Tabela 31: Resumo da comparação dos resultados obtidos por gravimetria e XRF com os valores das normas para aplicação das amostras para ambos os fins (produção de cal e correcção do pH do solo).....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1:</i> Mapa da localização geográfica do distrito de Muanza	6
<i>Figura 2:</i> Pontos de amostragem (Google earth, com ajuda do GPS).....	30
<i>Figura 3:</i> Amostras de rocha de Muanza no armazenamento provisório na delegação do L.E.M na Beira.....	30

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Preparação das soluções operacionais	A-1
ANEXO B: Massas pesadas para ensaios químicos.....	A-2
ANEXO C: Curvas de calibração e resultados experimentais das determinações.....	A-3
ANEXO D : Fórmulas usadas nos cálculos estatísticos.....	A-12

1. INTRODUÇÃO

Na técnica moderna, os minerais ocupam um lugar destacado. Dada a sua importância econômica e industrial, nota-se uma intensificação dos trabalhos racionais de exploração das reservas minerais. O calcário encontra-se distribuído abundantemente na crosta terrestre apresentando-se em camadas e lentes intercaladas nas formações metamórficas e sedimentares, nos diversos períodos geológicos.

Os calcários são rochas sedimentares que contêm minerais com quantidades acima de 30% de carbonato de cálcio. Na classificação mineralógica das rochas calcárias, deve ser considerada a variação das proporções de calcite, dolomite, bem como dos componentes não-carbonatados [12].

A composição química da rocha é mais importante que a mineralógica e ainda devem ser especificados os teores de CaO ou CaCO₃ e MgO ou MgCO₃, afora a quantidade máxima de impurezas que pode ser tolerada [22] e [30].

As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavrados em todo o mundo. O calcário encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o Pré-Câmbrico ao Holoceno [30].

No distrito de Muanza, a principal área calcária acha-se no litoral aflorando nas proximidades do distrito de Cheringoma onde há numerosas exposições do calcário gramame, utilizado na fabricação de cimento. Pesquisas em andamento sobre o desenvolvimento de novos produtos destacam o calcário moído e seus produtos, cal virgem e hidratada, escória, dentre outros, para aplicação no solo na correção da acidez e promover o melhor crescimento das plantas [10] e [14].

Em solos com pH excessivamente ácido ocorre diminuição na disponibilidade de nutrientes como fósforo, cálcio, magnésio, potássio e molibdênio e aumento da solubilização de íons como zinco, cobre, ferro, manganês e alumínio que, dependendo do manejo do solo e dos adubos utilizados, podem atingir níveis de deficiência e toxicidade às plantas respectivamente. O calcário, principalmente o dolomítico, proporciona dois nutrientes importantes para os solos, cálcio e magnésio, como também elementos-traço contidos na rocha calcária. Estes produtos são

utilizados na correcção da acidez do solo chegando-se a valores de pH entre 6 e 7, faixa considerada óptima para o cultivo de muitas culturas [10] e [30].

O presente trabalho aborda um tema de grande relevância na área laboratorial e agrícola, que é a caracterização química do calcário do distrito de Muanza, para produção laboratorial de cal e uso na agricultura. A aplicação do calcário para este segundo fim, permite que haja aumento na qualidade da eficiência dos adubos e conseqüentemente, da produtividade e da rentabilidade agrícola.

Faz-se uma caracterização química do calcário através da determinação da perda ao rubro, resíduos insolúveis, sulfatos, em forma de trióxido de enxofre (SO_3), dióxido de silício/sílica (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), trióxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O).

Em função dos resultados obtidos, avalia-se a qualidade dessa valiosa matéria-prima, nas aplicações já referidas, por comparação dos teores obtidos com os teores reportados por normas NP EN (ACI para RI) e ABNT, referenciadas ao longo do trabalho.

O trabalho enquadra-se no projecto de investigação do calcário do distrito de Muanza para ambos os fins, anteriormente citados, levado a cabo pelo governo distrital de Muanza, em coordenação com o Laboratório de Engenharia de Moçambique (L.E.M).

Esse projecto contribuirá sobremaneira, no âmbito social, político e económico, e as instituições contempladas, para fomentar a demanda de insumos minerais utilizados pela agricultura, notadamente de calcários agrícolas, colocando à disposição do empresariado do sector mineral e agrícola, informações precisas e confiáveis da geologia, da mineração, de produção, do consumo e da qualidade desses insumos, imprescindíveis à optimização dos seus suprimentos e à expansão das actividades atinentes.

2. OBJECTIVOS DO TRABALHO

2.1. Objectivo geral

- ❖ Determinação da composição química do calcário do distrito de Muanza (província de Sofala) com vista à sua aplicação na construção civil e na agricultura.

2.2. Objectivos específicos

- ❖ Determinar o teor de CaO , Al_2O_3 , MgO , e Fe_2O_3 por espectrofotometria de absorção atómica com chama (FAAS), aplicando o método de curva de calibração normal e por XRF;
- ❖ Determinar o teor de Na_2O e K_2O por fotometria de chama (FC), aplicando o método de curva de calibração normal e por XRF;
- ❖ Determinar o teor de SiO_2 por XRF e por gravimetria;
- ❖ Determinar o teor de SO_3 , Perda ao Rubro (%PR) e Resíduo Insolúvel (%RI) por gravimetria;
- ❖ Avaliar a qualidade do calcário para aplicação na agricultura para correcção do pH do solo e produção da cal laboratorial.

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

O presente trabalho foi realizado obedecendo-se à seguinte metodologia:

3.1. Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de informações em várias fontes, tais como internet, trabalhos de licenciatura, livros de química analítica, artigos e revistas sobre a caracterização geológica e geográfica do distrito de Muanza, composição e caracterização das rochas calcárias, métodos de solubilização das amostras e materiais de referência, princípios de funcionamentos dos aparelhos instrumentais e as possíveis interferências na determinação dos elementos em estudo.

3.2. Parte experimental

A parte experimental obedeceu às seguintes etapas:

- ❖ Recolha (foi feita com entidades responsáveis do L.E.M em coordenação com o administrador do distrito de Muanza);
- ❖ Conservação das amostras;
- ❖ Trituração das amostras;
- ❖ Preparação das condições laboratoriais e lavagem do material;
- ❖ Solubilização das amostras;
- ❖ Preparação das soluções-padrão e modificadores de matriz para determinações por FAAS, FC;
- ❖ Preparação dos discos do material de referência e das amostras para as leituras no espectrómetro de XRF;
- ❖ Calibração dos aparelhos e leituras dos sinais analíticos.

3.3. Tratamento dos resultados

No tratamento dos resultados a sequência foi a seguinte:

- ❖ Cálculos das quantidades a pesar do material de referência e amostras e diluições das soluções;
- ❖ Tratamento estatístico dos dados;
- ❖ Discussão e interpretação dos resultados.

3.4. Elaboração do relatório final

O relatório foi elaborado em função do que foi feito na pesquisa bibliográfica, na parte experimental e no tratamento dos resultados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Enquadramento geográfico da área em estudo

O distrito de Muanza, localizado a 126 km² a Norte da cidade de Beira, situa-se na zona central e litoral da província de Sofala em Moçambique, com sede na vila de Muanza. A Norte faz fronteira com o distrito de Cheringoma, a Sul com o distrito do Dondo, a Este é banhado pelo Oceano Índico, a Oeste confina com o distrito de Gorongosa e a Sudoeste com o distrito de Nhamatanda.

De acordo com os resultados preliminares do 3º censo geral da população e habitação realizado em 2007, Muanza tem uma população aproximadamente de 25.229 habitantes dos quais 12.959 são homens e 12.270 mulheres, correspondendo a uma taxa de masculinidade de 51.36% e uma densidade populacional calculada em 3.4 hab/km² aproximadamente [18] e [24].

A área de inserção deste projecto, pertence à sede do distrito de Muanza, vila de Muanza, posto administrativo de Muanza-sede; o distrito de Muanza é atravessado pela linha férrea que liga o distrito de Dondo a Caia, em paralelo com a Estrada Nacional nº 213 – Dondo/Caia; a área é atravessada por uma linha de transporte de energia eléctrica.

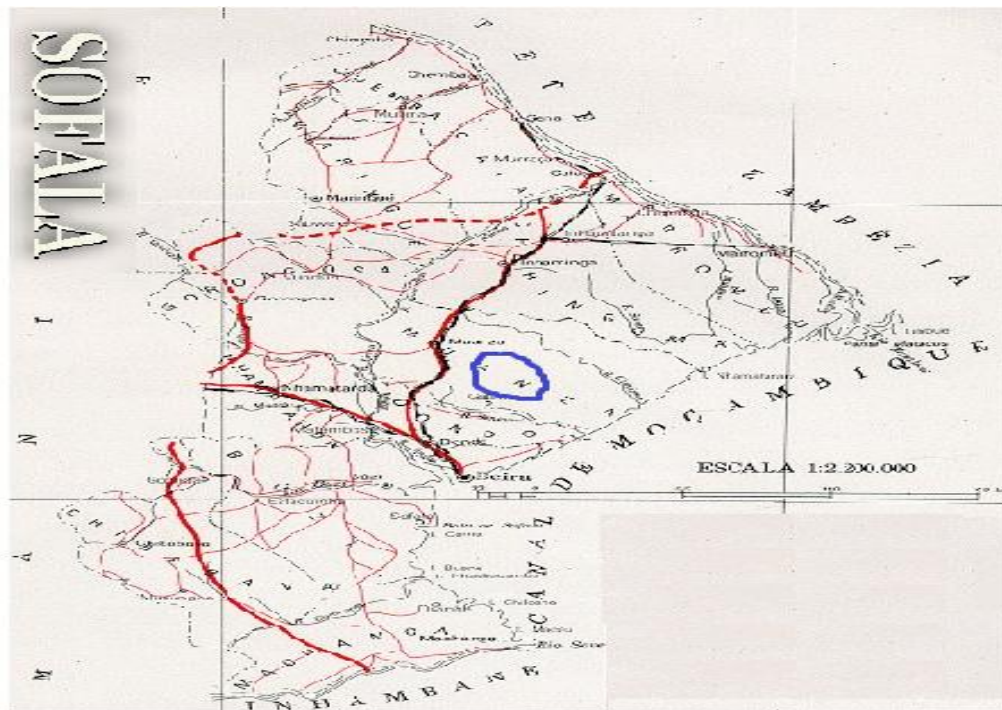


Figura 1: Mapa da localização geográfica do distrito de Muanza [18]

4.2. Características geológicas da área em estudo

A geologia de Muanza está coberta pelo levantamento geológico de escala 1:250.000 realizado em [4]. A geologia regional da área de influência directa do projecto é definida geologicamente por três formações de idade Terciária: (1) Formação Inhaminga, (2) Formação de Cheringoma e (3) Formação de Muanza.

A *Formação de Inhaminga* comporta principalmente grés argilosos e grés grosseiros de cor púrpura e vermelhos. A *Formação de Cheringoma* é composta por calcários glauconíticos e dolomíticos, com grés calcários no topo. As fácies deposicionais desta formação são ricas em fósseis, e correspondem à fácies marinha de águas rasas. A *Formação de Mazamba (Muanza)* consiste de fácies litorais raramente com fósseis que passam para fácies continentais na região Oeste e comporta predominantemente grés arcósicos de granulação média a grosseira, de cor amarelo-acastanhada, pobremente cimentados e em certos locais, fracamente silicificados. Na parte superior mudam a grés brancos a amarelo-pálidos. Depósitos quaternários ocorrem, ao longo dos principais rios, em forma de aluviões [4], [20] e [23].

O calcário que ocorre na área do distrito de Muanza, principal matéria-prima para produção de cimento, é de origem sedimentar, de idade Terciária; é uma rocha consolidada de granulometria fina a média, cor cinzenta clara a creme em amostra fresca e cinzento-escuro a creme-acastanhado, quando não é fresca; é visível também a presença de alguns concentrados de calcite em forma de pequenos veios um pouco por toda a área em que a rocha calcária já se encontra exposta pelas escavações.

O calcário de Muanza é também caracterizado pela presença de alguns fragmentos de conchas. Ao longo dos afloramentos deste calcário na área do jazigo, há evidências de ocorrência de alguns concentrados de ferruginosos em forma de bolsadas combinadas com calcite.

4.3. Clima, Hidrografia, Topografia e Solos

O clima do distrito de Muanza é influenciado pelo clima de tipo tropical chuvoso de savana, onde as precipitações médias anuais são acima dos 800mm, chegando na maioria dos casos a 1.200 ou mesmo 1.400mm, concentrando-se no período compreendido entre Novembro de um ano e finais de Março podendo localmente estender-se até Maio.

A evapotranspiração potencial regista valores médios na ordem dos 1.000 a 1.400mm e as temperaturas médias anuais variam de 24 a 26°C, facto que possibilita e encoraja a prática de agricultura de sequeiro, com apenas uma colheita sem riscos significativos de perda das culturas devido ao défice hídrico [18].

Os principais rios que atravessam o distrito são Chineziwa, Sambanzou, Muanza e Urema. Os rios compreendem essencialmente a região de baixa altitude da faixa costeira da província (0-200 metros acima do nível médio do mar). O panorama paisagístico da região é caracterizado por declives planos e quase planos [18].

A topografia é caracterizada pela ocorrência de solos arenosos e de cobertura arenosa, solos derivados de grés e ainda os solos derivados e evoluídos a partir da plataforma de Manangas. Os solos arenosos, em geral, são profundos a muito profundos, excessivamente bem drenados, com baixa capacidade de retenção de nutrientes e água. Complementam estes agrupamentos de solos as deposições fluvio-marinhas e os aluviões recentes do rio Púnguè [18].

4.4. Agricultura

O potencial para agricultura irrigada está limitado aos solos aluvionares, em particular aqueles de textura média a pesada. Estes solos são profundos a muito profundos, ricos em matéria orgânica e apresentam ainda excelentes capacidades de retenção de água e nutrientes, contudo, podem localmente ser ligeiramente salinos e/ou sódicos. Os fluvio-marinhas ocorrem ao longo da linha costeira e nas planícies estuarinas onde se desenvolvem os mangais, sendo solos profundos a muito profundos, muitos mal drenados, salinos e sódicos [18].

Dos 750 mil hectares da superfície do distrito, estima-se em 260 mil hectares o potencial de terra arável apta para a agricultura, dos quais só 5 mil são explorados pelo sector familiar (menos de 1% do distrito). O distrito de Muanza possui uma densidade populacional relativamente baixa, tendo geralmente excedentes de terra. Porém, na sua maioria estas terras são arenosas com sérios problemas de infertilidade, o que obriga à prática do nomadismo por parte de população, não se registando conflitos de terras assinaláveis [18].

De um modo geral, a agricultura é praticada manualmente em pequenas explorações familiares em regime de consociação de culturas com base em variedades locais. Nos solos moderadamente bem drenados predominam consociação de milho, mapira, mexoeira, mandioca, feijões nhemba e boere, amendoim e batata-doce. O sistema de produção predominante nos solos de textura pesada e mal drenada é a monocultura de arroz pluvial (na época chuvosa) seguida por batata-doce em regime de camalhões ou matutos (época fresca) [18].

A produção agrícola é feita predominantemente em condições de sequeiro, nem sempre bem sucedida, uma vez que o risco de perda das colheitas é alto, dada a baixa capacidade de armazenamento de humidade no solo durante o período de crescimento das culturas [18].

A situação actual da agricultura no distrito é caracterizada por:

- Baixa produtividade no sector familiar devido à fraca tecnologia (diversificação de culturas), agravada pela pobreza dos solos, na sua maioria arenosos;
- Mau aproveitamento dos excedentes dos camponeses agravado pelas condições de armazenamento e vias de acesso;
- Reduzido número de camponeses a praticar culturas de rendimento;
- Ausência de um sistema de venda de insumos agrícolas e fraca comercialização dos excedentes agrícolas;
- Práticas agrícolas não sustentáveis e falta de informação sobre mercados e preços de produtos agrícolas;
- Prevalência de queimadas descontroladas, de caça furtiva e fraca fiscalização;
- Fraco envolvimento das comunidades na gestão dos recursos naturais;
- Número insuficiente de extensionistas [18].

4.5. Calcários

4.5.1. Conceito e origem

O termo calcário é usado para definir todas as rochas carbonatadas compostas por calcite (carbonato de cálcio CaCO_3) e/ou dolomite (carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$). A calcite é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza [30].

Das rochas sedimentares existentes na crosta terrestre, cerca de 10 a 15% são constituídas por rochas calcárias, além de contribuir com expressiva parcela para os depósitos de origem metamórfica e ígnea. Os calcários vão desde a deposição em dunas até à sedimentação em mares profundos. O processo de formação de rochas calcárias dá-se por processos de diagéneses, que se referem aos processos geológicos (físicos, químicos, biológicos) de baixa temperatura, como desidratação, cimentação, compactação, dissolução, reacções minerais e outros que sucedem à deposição de sedimentos, levando, geralmente, à transformação destes em rochas sedimentares [22] e [32].

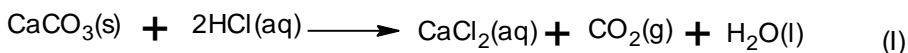
Dois processos são importantes na formação do calcário, um deles é a cimentação, na qual o carbonato de cálcio precipita nas fissuras (ou nos interstícios) e poros entre os grãos dos sedimentos, cimentando todos os vazios, conseqüentemente, diminuindo a sua porosidade e deixando a rocha dura e compacta. Outro processo de formação implica a alteração de minerais, tais como a transformação da rede cristalina da aragonite em calcite (sistema ortorrômbico para trigonal) e a dolomitização da calcite pela absorção do magnésio das águas percolantes [22] e [32].

Os dolomíticos normalmente são originados pelos depósitos de calcários em mares ou lagos de águas correntes ou rasas, tipicamente em profundidades menores que 20 metros e poucos são formados em lagoas ou em água doce. Formados a partir da dolomitização da calcite, este processo envolve a substituição do cálcio pelo magnésio [22] e [32].

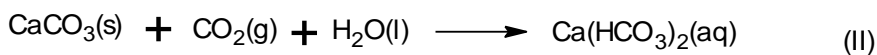
4.5.2. Propriedades físico-químicas dos calcários

O calcário é uma rocha que contém uma quantidade significativa de carbonato de cálcio, e ocorre na natureza em duas formas cristalinas: a calcite e a aragonite, que apresentam a mesma fórmula química, porém estruturas cristalinas diferentes [22] e [32].

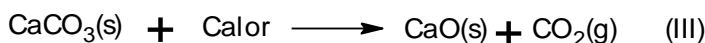
- A calcite tem estrutura cristalina trigonal, de clivagem fácil e densidade de 2.71g/cm^3 , é transparente ou translúcida e a sua forma é estável;
- A aragonite aparece em prismas ortorrômbicos e densidade de 2.90g/cm^3 , é muitas vezes translúcida, de brilho vítreo, subsiste indefinidamente a frio, mas que se transforma em pequenos cristais de calcite, a 400°C ;
- Os dolomíticos são rochas que apresentam na sua estrutura (CaCO_3 e MgCO_3), são mais duros do que os constituídos só de CaCO_3 ;
- São brancos quando puros, mas podem ser acastanhados, amarelos, cinzentos, em função do tipo de impurezas que contêm;
- Fazem efervescência com os ácidos:



- São solúveis nas águas gasocarbónicas:



- Decompõem-se por acção do calor:



4.5.3. Classificação dos calcários

O conteúdo do carbonato de cálcio pode ser utilizado para classificar os calcários. Na tabela 1 apresenta-se a classificação dos calcários em função do teor em CaCO_3 (%p/p) [9].

Tabela 1: Classificação do calcário em função do teor de CaCO_3 (%p/p)

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

4.5.4. Impurezas contidas nos calcários

As impurezas dos calcários variam muito em tipo e quantidade, e merecem ser examinadas, sob o aspecto económico, para se verificar se elas afectam a utilidade da rocha. Estas impurezas acompanham o processo de deposição do CaCO_3 ou ocorrem em estágios posteriores à deposição [9] e [31].

Tais impurezas podem ser factores limitantes ao aproveitamento económico dos calcários. Uma das impurezas mais comuns nas rochas carbonatadas em todo o mundo é a argila. Quando as argilas ocorrem nas rochas carbonatadas em quantidade apreciável, convertem o calcário (rocha carbonatada) de alto teor em cálcio em marga (rocha argilosa) [9] e [31].

Esse tipo de calcário, quando calcinado, produz cal com propriedades hidráulicas. Calcários contendo entre 5 e 10% de material argiloso produzem cal fracamente hidráulica, enquanto que, com uma contaminação entre 15 e 30%, resultam numa cal altamente hidráulica [31].

As impurezas silicosas comprometem o aproveitamento económico de calcário. A sílica que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e, em estado combinado, como feldspato, mica, talco e

serpentinito, produz efeitos nocivos ao calcário. Os calcários para fins metalúrgicos e químicos devem conter menos que 1% de alumina e 2% de sílica [9] e [31].

Os compostos de enxofre, ferro e fósforo (sulfetos, sulfatos e fosfatos) são impurezas prejudiciais aos calcários, na obtenção de cal; essas impurezas, raramente são prejudiciais, desde que um produto final muito puro não seja exigido [31].

Os compostos de sódio e potássio são raramente encontrados nos calcários e não constituem objecção ao uso da rocha, salvo se produtos finais com elevada pureza sejam exigidos. Quando presentes em pequenas proporções, estas impurezas podem ser eliminadas durante a queima do calcário, o que só é válido para o processamento da rocha no qual está inserida uma etapa de calcinação, como acontece com a obtenção da cal [9] e [31].

4.6. Análise química dos calcários

Muitas aplicações industriais dos calcários requerem um controlo do nível das impurezas específicas (tais como SiO_2 , MgO , Fe_2O_3) e assim, são necessárias análises químicas das matérias-primas para avaliar a sua qualidade. Deste modo, o teor em CaCO_3 nos calcários é fundamental em muitas aplicações industriais e um método simples para determinar este componente é um valioso procedimento para avaliar a sua pureza. Praticamente, o método deve ser rápido, simples, preciso e capaz de dar reprodutibilidade dos resultados [31].

Uma análise química completa deveria ser levada a cabo por XRF, embora possam ser utilizados outros métodos químicos tais como a FC, a FAAS, a gravimetria e a espectroscopia de absorção molecular, se possível. Uma análise típica dos calcários deve incluir as determinações de CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO , S, F, Cu, Pb e Zn. Para certos fins específicos (por exemplo, algumas pesquisas de interesse geoquímico) são também necessárias análises para a determinação de As, Cr e Co ou de outros elementos-traços [31].

Os métodos normalmente utilizados no Laboratório de Engenharia de Moçambique para análise química dos calcários são a FAAS, FC, gravimetria e volumetria.

4.7. Usos e especificações gerais dos calcários

As propriedades físicas, mineralógicas e químicas das rochas carbonatadas são largamente utilizadas em muitos sectores da indústria. Contudo, o principal uso dos calcários é na construção civil, como agregado ou na produção de cimento. Os calcários são usados:

- Na produção do cimento Portland;
- Na produção de cal laboratorial;
- Na correcção de pH dos solos para a agricultura;
- Como fundente em metalurgia;
- No fabrico de vidro, papéis e plásticos;
- Na indústria cerâmica;
- Na purificação de água e no tratamento de efluentes;
- Como pedra ornamental [31] e [32].

4.8. Especificações do calcário para a produção de cal laboratorial e aplicação na agricultura

4.8.1. Uso de calcário para a produção de cal laboratorial

O homem conheceu a cal provavelmente nos primórdios da Idade da Pedra (período Paleolítico), ao final do Pliocénico. Ainda, por volta de 3000 a.C. foram achadas ruínas cujo solo argiloso foi estabilizado com cal para a construção da pirâmide de Shersi, na região de Tibete. Análises feitas nos materiais utilizados na vedação das câmaras da pirâmide de Quéops (2614-2591 a.C.) e nas juntas dos blocos de calcário e granito da pirâmide de Quéfrem (2590-2568 a.C.) revelaram a presença da cal [11].

Os calcários (calcíticos e dolomíticos), quando calcinados à temperatura próxima de 1000° C, produzem a *cal virgem*, pela perda de parte dos seus constituintes CO₂. A *cal hidratada* é um pó seco obtido pela hidratação adequada da cal virgem, constituída essencialmente de hidróxido de

cálcio ou de uma mistura de hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio, ou ainda, de uma mistura de hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio [3], [30] e [31].

De acordo com os autores [5], [7] e [22], as cais podem ser classificadas, segundo a sua composição química em:

- Cálctica: teor de $\text{CaO} \geq 90\%$ em relação aos óxidos totais;
- Magnesianas: $65\% < \text{CaO} < 90\%$;
- Dolomítica: teor de $\text{CaO} \leq 65\%$.

A fabricação de cal compreende três etapas: preparação da amostra, calcinação e hidratação. Embora a hidratação seja necessária apenas em alguns casos, deve ocorrer em conformidade com o uso do produto final. A etapa de preparação da rocha calcária, para alimentar o forno de calcinação, implica as operações de lavra, britagem, peneiramento e, algumas vezes, lavagem, visando obter um produto final com menores índices de impurezas. Os procedimentos comuns são adoptados para remoção da sílica, alumina e óxidos de ferro [30].

Para iniciar o entendimento da calcinação de calcário, é necessário considerar os três factores básicos ligados ao processo:

- O calcário deve ser aquecido até à temperatura de dissociação dos carbonatos;
- A temperatura mínima de dissociação (bem elevada, na prática) deve ser mantida por um período, em geral, definido de acordo com as impurezas do calcário;
- O dióxido de carbono libertado deve ser removido do ambiente de calcinação o mais rápido possível, pois o CO_2 libertado percorre uma longa distância no ambiente de calcinação até ser totalmente expelido [30].

O método de calcinação varia muito com a composição dos calcários. A reacção de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e, de forma simultânea, ocorre a libertação do CO_2 na interface. A calcinação depende, dentre outros factores, das:

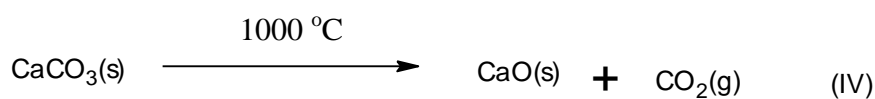
- Impurezas naturais presentes na rocha;
- Diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos;
- Variações na densidade e imperfeições na rede cristalina.

Esses factores influenciam, de forma significativa, na velocidade de calcinação. A viabilidade técnica de um dado calcário como insumo à produção de cal consiste num estudo em escala de laboratório e/ou unidade piloto, com a finalidade de avaliar as variáveis operacionais do processo e obter os dados necessários ao escalonamento [30].

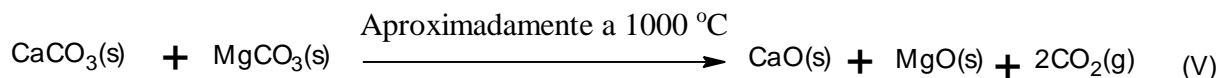
Reacções envolvidas na calcinação

a) Cal virgem (cal viva)

Reacção com calcário cálcico

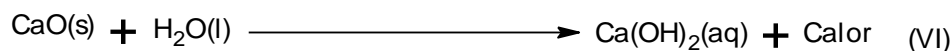


Reacção com calcário dolomítico

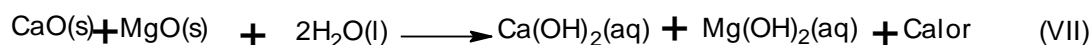


b) Cal hidratada (cal extinta)

Cal hidratada cálcica



Cal hidratada dolomítica



A composição química e mineralógica da matéria-prima é muito importante, pois a percentagem de carbonato e de minerais presentes como impurezas é que vai determinar o uso. Na cal virgem é importante o controlo do teor de óxidos de cálcio e magnésio e da composição das impurezas. Se a cal possuir fluoreto não pode ser usada na indústria alimentícia. Na cal hidratada, deve-se controlar a reactividade da cal, se ela não estiver bem hidratada vai terminar a hidratação na parede causando problemas de empipocamento no caso de cal calcítica e de empolamento no caso de cal dolomítica [32].

Na calcinação as características das rochas determinam, por exemplo, o tipo de forno mais apropriado para realizar o serviço. Quanto mais porosa a rocha, mais fácil é a calcinação. Se ela possui cristais grandes de calcite mais difícil é a decomposição no forno [32].

Aplicações

Tradicionalmente, sempre se utilizou cal como um dos constituintes das argamassas. Actualmente, com o uso de aditivos cada vez mais difundidos, a cal tem sido abandonada em muitos casos. No entanto, sabe-se que essa prática afecta a durabilidade do revestimento, como já observado em alguns países da Europa, como por exemplo, a França, que tem a cal como um dos vários constituintes das argamassas [26].

A cal, dentre todos os produtos de origem mineral, tem muitas aplicações tais como, na construção civil, na indústria, nos serviços públicos, na protecção do meio ambiente, nas comunicações, nos lares, nos escritórios, e também na obtenção de outros materiais [11].

A cal no estado fresco propicia maior plasticidade à argamassa, permitindo melhor trabalhabilidade e, conseqüentemente, maior produtividade na execução do revestimento. Outra propriedade importante no estado fresco da cal é a retenção de água, por não permitir a sucção excessiva de água pela base [26].

A adição de cal hidratada em argamassas de cimento CP-I reduz significativamente o módulo de elasticidade, sem afectar na mesma proporção a resistência à tracção, que em última análise é a máxima resistência de aderência da argamassa e, assim, tende a aumentar a vida útil do revestimento [5].

Diversos estudos indicam que à medida que se aumenta a percentagem de hidróxido de magnésio na composição da cal, em relação ao hidróxido de cálcio, há também um aumento na capacidade de aderência da argamassa [13].

Para aplicação do calcário na produção da cal laboratorial, segundo a norma portuguesa (NP EN), o teor de CaCO_3 deve ser igual ou superior a 75.6% .Para a norma brasileira (ABNT), para aplicação do calcário para o mesmo fim, o teor de CaCO_3 deve ser igual ou superior a 84.6% [30].

Para além da quantidade de calcite que o calcário deve possuir, é preciso considerar a quantidade de outros componentes do calcário que podem ser essenciais ou prejudiciais a certo nível quando o calcário é usado na produção da cal e na correcção de pH do solo. A tabela 2 mostra as normas que podem ser usadas para o calcário utilizado na produção de cal laboratorial (NP EN e ACI) e uso na correcção do pH do solo (ABNT) [30].

Tabela 2: Normas usadas para o calcário na produção da cal laboratorial e no uso na correcção de pH do solo.

Teor(%)	NP EN	ABNT	ACI	Cilek (1989)
PR	≥ 40.38	≥ 37.35	≥ 40.12	---
RI	---	≤ 3.98	≤ 1.28	---
SO ₃	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.26	≤ 2.53
SiO ₂	≤ 9.76	≤ 9.40	≤ 7.35	---
CaO	≥ 42.32	≥ 47.40	≥ 44.06	≥ 44.81
MgO	≤ 1.23	≤ 1.19	≤ 3.16	≤ 3.33
Fe ₂ O ₃	≤ 0.66	≤ 1.26	≤ 2.21	---
Al ₂ O ₃	≤ 1.11	≤ 1.37	≤ 1.12	---
Na ₂ O	≤ 0.22	≤ 0.12	≤ 0.14	≤ 0.28
K ₂ O	≤ 0.18	≤ 0.26	≤ 0.25	≤ 0.22

NP EN – norma portuguesa; ABNT – norma brasileira; ACI – norma americana

4.8.2. Uso de calcário na agricultura para a correcção do pH de solo

Os calcários agrícolas

Em geral, o termo calcário agrícola (calcário moído) engloba vários produtos derivados tais como: calcário calcinado, cal virgem, cal hidratada.

Na maioria dos países, o calcário agrícola é usado como cal. Nessa aplicação o termo cal abrange muitos produtos químicos derivados da calcinação de calcários calcíticos e dolomíticos seguidos pela hidratação, quando necessária. A cal pode também ser produzida por vários elementos carbonáticos, tais como: aragonite, gesso, coral, mármore e conchas [22].

Na agricultura, enfatiza-se, os calcários magnesianos e dolomíticos são empregados sob a forma de rocha moída e são aplicados no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento das plantas. Assim, a acidez do solo pode ser corrigida antes, permitindo o acesso, pelas plantas, aos nutrientes existentes nos solos. Estes produtos são utilizados na correcção da acidez do solo, chegando-se a valores de pH entre 6 e 7, faixa considerada óptima para o cultivo de muitas plantas.

O calcário, principalmente o dolomítico, proporciona dois nutrientes importantes para os solos, cálcio e magnésio, como também elementos-traço contidos na rocha calcária. O calcário também

neutraliza a acidez gerada pelos fertilizantes nitrogenados, tais como nitrato, amónio e sulfatos, aumentando o cultivo e o conteúdo orgânico do solo [22] e [30].

As especificações do calcário consistem no controlo da sua concentração em CaO e da distribuição granulométrica. Para calcários puros, constatam-se maiores concentrações de CaO na faixa granulométrica entre 250 e 140 μm e, ainda, maior desempenho do calcário na correcção do pH do solo [30].

Sinais indicadores da acidez do solo

Como indícios de acidez do solo, entre outros, pode-se citar:

- A presença de capim e de formigas cortadeiras, as quais cultivam os fungos das folhas que dependem da acidez do solo para se desenvolver.

A acidez do solo afecta o crescimento das plantas de várias formas, sempre que o pH é muito baixo (a acidez é alta), um ou mais efeitos detrimenais que podem afectar o crescimento das culturas, tais como:

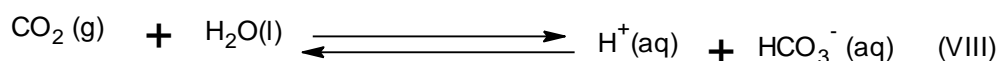
- Concentrações de elementos, tais como o Al e o Mn, podem atingir níveis tóxicos, porque a sua solubilidade aumenta nos solos ácidos;
- Os organismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e pela libertação de nitrogénio, fósforo e enxofre podem estar em pequeno número e com pouca actividade;
- O Ca e Mg podem ser deficientes quando a CTC (capacidade da troca catiónica) do solo é baixa; a fixação simbiótica de nitrogénio pelas leguminosas é severamente reduzida, porque este processo requer uma amplitude de pH mais estreita para o crescimento óptimo das plantas do que no caso de plantas não fixadoras de nitrogénio. Por exemplo, a bactéria simbiótica da soja é mais eficiente em pH variando de 6 a 6.2.
- Os solos argilosos, com alta acidez, são menos agregados. Isto causa baixa permeabilidade e aeração, um efeito indirecto, motivo pelo qual os solos que receberam calagem produzem mais resíduos das culturas. Os resíduos favorecem a estrutura;
- A disponibilidade de nutrientes como P e o Mo é diminuída. A calagem dos solos ácidos corrige essas condições anteriores e também diminui a tendência de lixiviação do potássio [22].

Origem da acidez dos solos

Os solos podem ser naturalmente ácidos devido à própria pobreza em bases do material de origem, ou a processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos, como K, Ca, Mg, Na. Além disso, os solos podem ter a sua acidez aumentada por cultivos e adubações que levam a tal processo.

Em qualquer caso, a acidificação inicia-se, ou acentua-se devido à remoção de bases da superfície dos colóides do solo. Portanto, a acidificação ocorre de três maneiras principalmente:

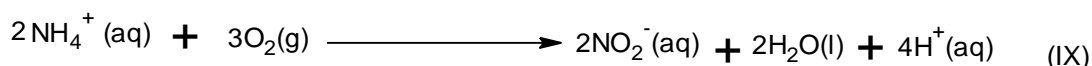
- A primeira ocorre naturalmente pela dissociação do gás carbônico:



O H^+ transfere-se então para a fase sólida do solo e liberta um cátion trocável, que será lixiviado com o bicarbonato. Esse fenómeno é favorecido por valores de pH elevados, tornando-se menos importante a pH baixos, sendo inexpressivo a pH abaixo de 5.2. Portanto, em solos muito ácidos não é provável uma grande acidificação através do bicarbonato.

- A segunda causa da acidificação é ocasionada por alguns fertilizantes (sobretudo os amoniacais e a ureia) de que durante a sua transformação no solo (pelos microrganismos) resulta H^+ :

Amoniacal:

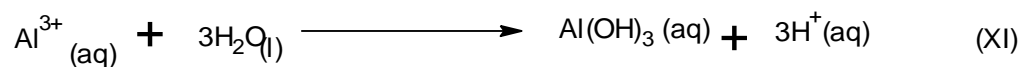


Ureia:



NH_4^+ formado reage no solo como acima explicado. Na equação (IX), liberta-se um cátion trocável para a solução do solo (H^+), que será lixiviado com o anião acompanhante (NO_2^-), intensificando a acidificação do solo.

- Uma terceira causa importante da acidificação dos solos, é a hidrólise do alumínio, a qual produz iões H^+ , de acordo com a reacção:



O pH é uma medida de acidez, neutralidade ou alcalinidade conforme se indica na tabela 3, [1] e [22].

Tabela 3: Faixas de pH do solo.

3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10
Forte	Moderada	Fraca	Neutro	Fraca	Moderada	Forte
Acidez			Neutro	Alcalinidade		

Componentes da acidez do solo

A acidez do solo pode ser dividida em:

- a) Acidez activa que é a parte do hidrogénio que está dissociada, ou seja, na solução do solo, na forma de H^+ e é expressa em valores de pH. Nos solos (à semelhança dos ácidos fracos) a maior parte do hidrogénio não está dissociada.
- b) Acidez potencial, e esta, por sua vez, em acidez trocável e acidez não trocável.
 - i. A acidez trocável refere-se aos iões H^+ e Al^{3+} que estão retidos na superfície dos colóides por forças electrostáticas. A quantidade de hidrogénio trocável, em condições naturais, parece ser pequena.
 - ii. A acidez não trocável é representada pelo hidrogénio de ligação covalente, associado aos colóides com carga negativa variável e aos compostos de alumínio.

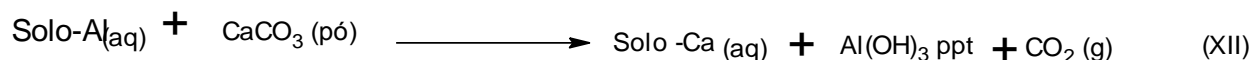
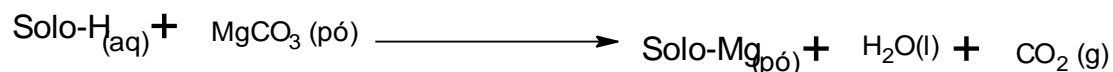
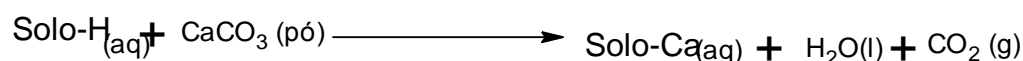
A acidez potencial corresponde à soma da acidez trocável e da acidez não trocável do solo [22].

Nota: A maior preocupação do agricultor deve ser em corrigir a maior parte da acidez potencial, que é a mais prejudicial ao crescimento da maioria das plantas.

Reacção no solo

Os correctivos são utilizados sob a forma de pó, para aumentar a sua reactividade e produzir melhor assimilação pelo solo. O tamanho das partículas é inversamente proporcional ao tempo da reacção do produto com o meio ácido dos solos ou seja, quanto mais fino o calcário, maior será a velocidade da reacção.

Quando se aplica um correctivo de acidez no solo, na maioria das vezes, calcário dolomítico (carbonato de cálcio e carbonato de magnésio), as ilustrações das equações de reacções (XII) resultantes são as seguintes:



Os carbonatos (de Ca ou de Mg) reagem com o hidrogénio do solo libertando água e gás carbónico. O alumínio é insolubilizado na forma de hidróxido.

Com os correctivos da acidez de solo, que não o calcário, como a cal virgem (CaO), cal hidratada Ca(OH)₂, que são quimicamente bases fortes, o mecanismo de neutralização da acidez do solo baseia-se na reacção do grupo hidroxilo (OH⁻) com o ião hidrónio (H₃O⁺) da solução do solo [22].

Benefícios da calagem

A calagem adequada é uma das práticas que mais benefícios traz ao agricultor, sendo uma combinação favorável de vários efeitos, dentre os quais se mencionam os seguintes:

- Neutraliza a acidez do solo, reduzindo também a solubilidade do manganês, ferro e do alumínio, que são tóxicos às plantas, quando em grande quantidade;
- Proporciona os nutrientes cálcio e magnésio e vários microelementos essenciais para as plantas;

- O cálcio afecta directamente a ocorrência e evolução das doenças, aumentando a resistência das plantas ao agente causador (fungos, bactérias ou vírus) e, indirectamente, através da reacção do solo;
- Aumenta a actividade e o número de bactérias benéficas à saúde do solo, acelerando a decomposição dos resíduos das plantas, libertando nitrogénio e fósforo, benéficos ao crescimento dos vegetais;
- Melhora as condições de drenagem e arejamento do solo;
- Aumenta a disponibilidade do N, P, K, Ca, Mg, S e Mo no solo e outros elementos mais raros às plantas ficam disponíveis, com a elevação do pH do solo;
- Melhora a actuação dos herbicidas, considerando que muitos deles perdem os seus efeitos em solos ácidos;
- Aumenta a actividade microbiana e a libertação de nutrientes, tais como N, P, S e B, pela decomposição da matéria orgânica;
- Proporciona o equilíbrio das propriedades físicas/químicas dos solos, garantindo melhor circulação de água, melhor aeração, maior disponibilidade de macro e micro nutrientes, resultando, assim, num melhor e abundante desenvolvimento do sistema radicular das plantas;
- Aumenta a produtividade das culturas [17], [22] e [27].

Nutrientes

Os nutrientes indispensáveis à vida das plantas dividem-se em **macro** e **micronutrientes**. Os macronutrientes são requeridos em grandes quantidades e envolvidos na estrutura da maioria das moléculas. Os micronutrientes são necessários em pequenas quantidades e estão envolvidos em funções catalíticas ou reguladoras dos diferentes processos fisiológicos (por exemplo, activadores de enzimas) [1].

Considera-se que a quantidade de micronutrientes existentes nas impurezas do solo é, quase sempre, suficiente para suprir as necessidades das plantas, excepto no caso do ferro que, em solos alcalinos, forma hidróxidos de ferro e cálcio insolúveis e, em solos ácidos, hidróxidos de ferro e alumínio que precipitam rapidamente e ocasionam deficiências deste nutriente com facilidade [1] e [25].

Normas para a utilização do calcário na agricultura para a correcção do pH do solo

Para que a fertilização tenha bons resultados, torna-se de fundamental importância conhecer a qualidade e quantidade do calcário a ser aplicado (durante a calagem), em função principalmente da cultura, das características do solo e do clima.

Existem três tipos de calcário em relação à sua composição:

1. Calcítico: tem muito cálcio e pouco magnésio (<5% de MgO);
2. Magnesiano: tem cálcio e um pouco mais de magnésio (5% < MgO < 12%);
3. Dolomítico: tem cálcio e é o que tem mais magnésio (>12% de MgO).

O uso de cada tipo de calcário é relativo à concentração de cálcio e magnésio no solo medida a partir dos resultados das análises de solo. Sabe-se que um solo equilibrado tem uma relação Ca:Mg:K igual a 13:4:1.

A escolha do tipo de calcário depende da relação entre Ca e Mg no solo, portanto, com base nas análises do solo são aplicadas as seguintes relações:

- $Ca/Mg < 1$: usar o calcítico;
- $1 < Ca/Mg < 2.5$: usar o magnesiano;
- $2.5 < Ca/Mg < 4$: usar o dolomítico;
- $Ca/Mg > 4$: usar o dolomítico com correcção de sulfato de magnésio.

Embora não se alcance exactamente essa proporção, o uso de um calcário com uma concentração maior de cálcio vai ajudar a criar maior equilíbrio entre os vários elementos no solo, fornecendo um ambiente mais saudável para as plantas crescerem [2] e [29]. **Qualidade-** é medida pelo poder relativo de neutralização total (PRNT), que no caso do calcário fornece o valor equivalente ao $CaCO_3$, que corresponde ao índice 100. **Quantidade-** é a quantidade de calcário a ser aplicada para determinado tipo de agricultura e é fundamentada no resultado da análise de amostras do solo, cujo cálculo da quantidade a ser aplicada é baseado em diferentes métodos.

As necessidades de calcário (N.C.) médias variam na ordem de 3 a 4 ton/ha, devendo este ser incorporado o mais profundamente possível. Estas necessidades têm sido, geralmente, estimadas pela seguinte fórmula (1):

$$N.C._{(t/ha)} = \frac{T \times p \times (V_2 - V_1)}{PRNT} \quad (1)$$

onde:

NC= necessidades de calcários em toneladas por hectare;

T = capacidade de troca catiónica (CTC) a pH 7,0 (informação da análise de solo);

V_2 = saturação de bases desejada (70%), isto é, recomendada para a cultura em questão;

V_1 = saturação de bases (informação da análise de solo);

PRNT= poder relativo de neutralização total (informação do calcário);

p= factor de profundidade, p=1, se forem 20 centímetros e p=1.5, se forem 30 centímetros.

Como fazer a correcção do solo

- i. Planejar o início dos trabalhos logo antes da ocorrência de chuvas;
- ii. Esperar uma boa chuva;
- iii. Espalhar metade da dose de calcário uniformemente pela área a ser corrigida, evitando as horas de maior velocidade do vento;
- iv. No dia seguinte, incorporar o calcário através da areação do solo até 30 centímetros no máximo;

Antes de iniciar o sistema de plantio directo, é necessário fazer uma calagem bem feita (em geral para elevar a saturação de bases a 70%), incorporada à maior profundidade possível, e utilizando um calcário de granulação mais grosseira para prolongar o efeito residual. Após o início do processo, duas alternativas parecem viáveis para proceder à nova prática da calagem:

- i. Para solos arenosos – ao invés de esperar 3 a 4 anos para a repetição dessa prática, fazê-la anualmente, com pequena dose, de preferência utilizando num produto finalmente moído, aplicado superficialmente sem incorporação. A dose anual, nesse caso, é no mínimo a calculada em função das doses de adubos nitrogenados aplicados nos sistemas de rotação de culturas.
- ii. Para solos de texturas média ou argilosa – fazer correcção da acidez a cada 4-5 anos, na dose calculada pelo método convencional (para corrigir no mínimo a camada de 0-20 cm), incorporar o calcário com as operações normais de areação e gradagem, seguindo 4-5 anos de plantio directo e assim sucessivamente [24].

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Materiais:

- Balões volumétricos de vidro e de polietileno de 25,100 e 250 mL;
- Copos de precipitação de 250, 400, 500 e 600 mL;
- Espátulas;
- Cadinhos de Teflon;
- Cadinhos de platina;
- Almofariz;
- Exsicadores;
- Pipetas graduadas e volumétricas;
- Provetas;
- Pinças;
- Varetas de vidro;
- Balões contentores para conservar as amostras;
- Vidros de relógio;
- Cápsulas de porcelana;
- Tripés;
- Triângulos;
- Papéis de filtro nº40; 41 e 42.
- Redes com amianto

Reagentes:

- HCl 32% *“chemically pure reagent” da SMM chemicals*
- HNO₃ 55%, *“chemically pure reagent” da Rochelle Chemicals*
- HClO₄ 70%, *“chemically pure reagent” da Rochelle Chemicals*
- Celulose, AAR *da SMM chemical*
- HF 70%, *“chemically pure reagent” Rochelle Chemicals*
- BaCl₂.2H₂O, *Glassworld*

- NaOH, AAR da SMM chemicals
- H₂SO₄ 98%, “chemically pure reagent” Rochelle Chemicals
- NaCl 99%, AAR da SMM chemicals
- Sal anidro do KCl, AAR da SMM chemicals
- Solução padrão de Mg a 1000mg/L em 1N de HClO₄, SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de Ca a 1000mg/L em 1N de HClO₄, SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de Al a 1000mg/L em 1N de HClO₄, SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de Fe a 1000mg/L em 1N de HClO₄, SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de K a 1000mg/L em 1N de HClO₄, SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de Na a 1000mg/L em 1N de HClO₄, SMM Instruments (PTY) LTD

Equipamentos:

- Espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) (*Shimadzu, Modelo SpectrAA 6800, Plus*)
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X (XRF) (*CUBIX-XRF-PANALytical*)
- Fotômetro de chama (FC) (*Sherwood, modelo 410*)
- Prensa (*SIEMENS, SIMATIC C7-621*)
- Muflas (*Carbolite, AAF1100*)
- Balança analítica Max 250g (*ae ADAM, PW254; e = 0.0001g*)
- Estufa
- Moinho de anéis
- Bicos de Bunsen
- Banho de areia
- Placas de aquecimento
- Banho-maria
- Peneiro ASTM com 90µm.

5.1.1. Lavagem do material

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

- Lavagem usando a água da torneira e detergente;
- Lavagem usando água destilada;
- Imersão durante dois dias em HCl a 20% (v/v);
- Lavagem com água destilada;
- Imersão durante dois dias em HNO₃ a 20% (v/v);
- Lavagem com água destilada.
- Após a lavagem, o material foi seco na estufa a uma temperatura de 50°C, durante 45 minutos e armazenou-se em sacos de plásticos para evitar contaminações ambientais.

5.1.2. Colheita das amostras

As amostras em número cinco foram colhidas no mês de Julho na região centro do País, província de Sofala, mais concretamente, no distrito de Muanza, por técnicos do Laboratório de Engenharia de Moçambique (L.E.M) e conservadas em sacos plásticos.

A equipa técnica do L.E.M, composta por Eng^o. Rodrigues Manjate e dr. Eugénio de Azevedo Júnior, deslocou-se de 28 a 31 de Julho, ao distrito de Muanza, com o objectivo de colher amostras de calcário para ensaios laboratoriais, no âmbito do projecto de investigação do calcário de Muanza em resposta ao pedido do Governo do distrito de Muanza.

Tratando-se de uma área dominada maioritariamente pela ocorrência de calcário [4] e [18], e sendo o objectivo o de caracterizar quimicamente o calcário para uso local (isto é, os beneficiários deste calcário serão as comunidades locais) a equipe do L.E.M em coordenação com as entidades locais, traçaram as directizes para amostragem, que foram:

1. Existência de afloramentos de calcário na região;
2. Existência de comunidades ao redor ou próximos dos afloramentos.

Com base nestes 2 (dois) critérios, foi possível fazer amostragem em cinco (5) pontos, porém, julgou-se pertinente a amostragem na mina a céu-aberto de calcário nesse distrito sob tutela da concessionária Cimentos de Moçambique.

A equipe do L.E.M fez uma visita ao centro de produção de blocos estabilizados. A figura 2 ilustra os pontos em que se fez a amostragem de calcário no distrito de Muanza.

Após a identificação dos pontos de amostragem, com auxílio de picareta, mareta e martelo fez-se a extracção das amostras, num total de 596.0 kg e conservadas em sacos. A tabela 4 ilustra a localização geográfica dos pontos de amostragem, obtida com auxílio do GPS.

Tabela 4: Localização dos pontos de amostragem

Amostras	Localização	Latitude	Longitude	Características
Muanza 01 (M₁)	Povoado de Chiuaua	18°48'02"	34°43'56"	Afloramento de calcário branco com concreções
Muanza 02 (M₂)	Povoado de Nhamacola II	18°51'51"	34°45'08"	Afloramento de granito laminado de cor cinza (magmático)
Muanza 03 (M₃)	Monte Jacinto	18°51'25"	34°45'54"	Afloramento de granito claro (magmático)
Muanza 04 (M₄)	Povoado de Nhamacola I	18°49'08"	34°43'35"	Afloramento de calcário branco amarelado com restos de conchas
Muanza 05 (M₅)	Perto da pedreira da Cimentos de Moçambique	18°48'58"	34°44'12"	Afloramento de calcário branco amarelado com presença de restos de conchas

Fonte: fornecido por dr. Eugénio de Azevedo Júnior (Departamento de Geotecnia do L.E.M)

A partir da tabela 4 e da figura 2, observa-se que segundo as características das amostras e a sua localização, há dois grupos de amostras, localizadas em duas regiões bem distintas, sendo o 1º grupo composto por M₁, M₄, M₅ e o 2º grupo composto por M₂ e M₃. As amostras do 1º grupo são calcários, rochas sedimentares-biogénicas (formadas por restos de seres vivos/matérias orgânicas), enquanto que as amostras do 2º grupo são granitos, rochas magmáticas-plutónicas/intrusivas (formadas dentro da crosta por meio de um processo lento de resfriamento).



Figura 2: Pontos de amostragem (Google earth, com ajuda do GPS)



Figura 3: Amostras de rocha de Muanza no armazenamento provisório na delegação do L.E.M na Beira.

5.1.3. Pré-tratamento das amostras

- Tomou-se uma quantidade representativa da amostra em forma de pedras de tamanhos diferentes, nos sacos plásticos de recolha;
- Com a quantidade tomada, moeu-se usando almofariz de ágata e peneirou-se com uma peneira de $90\mu\text{m}$;
- Tomou-se a fracção com granulometria inferior a $90\mu\text{m}$, armazenou-se nos tubos de vidro e secou-se numa estufa durante 24h a uma temperatura de 105°C ;
- Colocou-se as tampas de rolhas (cortiça) e guardou-se no balão contentor até ao momento de análise.

5.1.4. Material de referência

Para otimizar as condições analíticas e instrumentais usou-se o calcário *KH da Zentrale Geologisches Institut de Berlim*. A composição deste material para os óxidos determinados é indicada na tabela 5.

Tabela 5: Composição química do material de referência calcário KH*.

Óxidos	Teores em %(p/p)	Intervalo de confiança (IC)
Al ₂ O ₃	2.41	2.41 ± 0.08
CaO	47.79	47.79 ± 0.12
MgO	0.723	0.723 ± 0.05
K ₂ O	0.413	0.413 ± 0.021
Na ₂ O	0.108	0.108 ± 0.018
SiO ₂	8.61	8.61 ± 0.07
Fe ₂ O ₃	0.93	0.93 ± 0.03

IC – intervalo de confiança para um nível de 95%

*Fornecido pela Direcção Nacional de Geologia

5.2. Determinações gravimétricas

As determinações gravimétricas foram realizadas no Departamento de Química do Laboratório da Engenharia de Moçambique. A gravimetria foi empregada para determinar a perda ao rubro (%PR), trióxido de enxofre (%SO₃), sob a forma de sulfatos (SO₄⁻²), resíduos insolúveis incluindo a sílica (SiO₂) (%RI+SiO₂), e a sílica (%SiO₂) ASTM, citado por [6] e [8].

5.2.1. Determinação da perda ao rubro (%PR)

A determinação da perda ao rubro obedeceu aos seguintes procedimentos:

- Tarou-se o cadinho na mufla a 950°C durante 30 minutos;
- Pesou-se cerca de 1.0000g de amostra no papel de alumínio e transferiu-se para o cadinho (**m₁**), tapou-se e colocou-se na mufla durante 30 minutos a uma temperatura de 1000°C;
- Retirou-se o cadinho da mufla, arrefeceu-se e colocou-se no exsiccador para completar o arrefecimento e para evitar contaminações do ambiente;

- Pesou-se de novo o cadinho com o resíduo (m_2) e determinou-se a perda ao rubro usando a fórmula (2):

$$\%PR = \frac{(m_1 - m_2)}{m_a} \times 100 \quad (2)$$

onde:

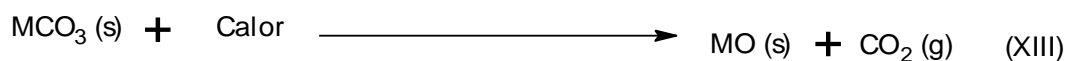
m_1 → massa do cadinho com amostra antes da calcinação em gramas (g).

m_2 → massa do cadinho com amostra depois da calcinação em gramas (g).

m_a → massa da amostra tomado em gramas (g).

$\%PR$ → perda ao rubro em percentagem (%).

Os valores obtidos de perda ao rubro permitem-nos estimar principalmente a quantidade de dióxido de carbono presente na rocha calcária que se liberta durante este processo segundo a equação (XIII). Porém, este parâmetro em si só não é suficiente para se determinar a quantidade de dióxido de carbono, pois estudos mostram que uma parte do dióxido de carbono libertado provém da matéria orgânica para além de substâncias voláteis presentes na rocha [11] e [31].



onde:

MCO_3 → sais de carbonatos;

MO → Óxidos dos metais.

5.2.2. Determinação de resíduos insolúveis incluindo a sílica ($\%RI + SiO_2$)

A determinação de RI obedeceu aos seguintes procedimentos:

- Pesou-se cerca de 0.5000g de amostra no papel de alumínio, transferiu-se para um cadinho de platina e calcinou-se a 1000°C na mufla durante 15 minutos;
- Transferiu-se quantitativamente a amostra com ajuda de água e vareta para uma cápsula de porcelana;
- Adicionou-se 10mL de HCl 32%, agitou-se com uma vareta de modo a dissolver, deixou-se digerir no banho de areia durante 10min e depois deixou-se evaporar até à secura;

- Removeu-se a cápsula de porcelana do banho de areia e secou-se na estufa durante 1 hora a uma temperatura de 110°C;
- Juntou-se 10mL de água destilada, agitou-se com uma vareta para dissolver, deixou-se alguns minutos, adicionou-se 10mL de HCl 32%, agitou-se de novo com a vareta e tapou-se a cápsula com vidro de relógio;
- Deixou-se em banho-maria fervente durante 10 minutos;
- Filtrou-se para um copo de precipitação de 300mL com papel de filtro nº 42 e lavou-se com água destilada até um volume de 250mL;
- Transferiu-se o resíduo com o papel de filtro para um cadinho de platina limpo, seco e tarado;
- Incinerou-se no bico de Bunsen sem deixar inflamar o papel;
- Transferiu-se o cadinho para a mufla onde se calcinou a 1000°C durante 15 minutos;
- Tirou-se o cadinho da mufla, deixou-se arrefecer e transferiu-se para o exsiccador;
- Pesou-se o cadinho com o resíduo e calculou-se a percentagem de (RI + SiO₂), usando

a fórmula 3:

$$\%(\text{RI} + \text{SiO}_2) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_a} \times 100 \quad (3)$$

onde:

$\%(\text{RI} + \text{SiO}_2)$ → Percentagem de resíduos insolúveis incluindo a sílica;

m_1 → Massa do cadinho com amostra antes da calcinação;

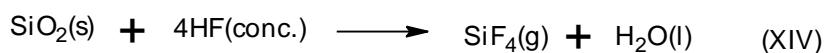
m_2 → Massa do cadinho com resíduos;

m_a → Massa da amostra.

5.2.3. Determinação de sílica (%SiO₂)

- Tratou-se o resíduo obtido anteriormente (item 5.2.2.) com 5mL de HF a 70% e duas gotas de H₂SO₄ a 98% ;
- Deixou-se evaporar no banho de areia até à secura;
- Calcinou-se na mufla a 1100°C durante 5 minutos;
- Deixou-se no exsiccador e pesou-se (m_3).

A equação da reacção química do processo (XIV) é:



A percentagem em sílica (%SiO₂), é dada pela fórmula (4):

$$\%(\text{SiO}_2) = \frac{(m_2 - m_3)}{m_a} \times 100\% \quad (4)$$

Nota: O teor dos resíduos insolúveis determinou-se através do teor da sílica obtido pelo método gravimétrico e depois subtraiu-se o teor da sílica da percentagem de resíduos insolúveis incluindo a sílica [% (RI + SiO₂)], usando a fórmula (5):

$$\% \text{RI} = \%(\text{RI} + \text{SiO}_2) - \%(\text{SiO}_2) \quad (5)$$

onde:

%RI → Percentagem de resíduos insolúveis;

%SiO₂ → Percentagem da sílica;

%(RI+SiO₂) → Percentagem de resíduos insolúveis incluindo a sílica.

5.2.4. Determinação de trióxido de enxofre (%SO₃), sob a forma de sulfato (SO₄²⁻)

A determinação de SO₃ obedeceu aos seguintes procedimentos:

- Pesou-se cerca de 2.0000g da amostra no papel de alumínio para um copo de precipitação de 120mL, juntou-se 10mL de água destilada e agitou-se com uma vareta para promover a dissolução;
- Depois de agitar, juntou-se 15mL de HCl 1:1, agitou-se com uma vareta, tapou-se e aqueceu-se até à dissolução parcial;
- Filtrou-se usando papel de filtro n° 42 para separar a sílica e resíduos insolúveis;
- Lavou-se o resíduo com água quente para remover com facilidade a solução por ele adsorvida bem como a que se encontrava nas paredes do copo;
- Continuou-se a lavagem de modo a obter 250mL do filtrado;

- Aqueceu-se até à ebulição, juntou-se 10mL de uma solução fervente de BaCl₂ a 10% gota a gota agitando-se simultâneamente com uma vareta;
- Tapou-se com vidro de relógio e deixou-se repousar numa placa de aquecimento (70 – 80°C) durante 18 horas;
- Filtrou-se usando papel de filtro n°42 e lavou-se o precipitado com água quente até quase 300mL de filtrado;
- Tarou-se o cadinho, incinerou-se o precipitado e calcinou-se a 950°C durante 1 hora;
- Arrefeceu-se, deixou-se de seguida no exsiccador e pesou-se o cadinho com o precipitado;
- Calculou-se por fim o teor de SO₃ usando a fórmula (6) e a equação (XV) que representa a equação principal do processo químico:

$$\%SO_3 = \frac{m_{pp} \times 0.343}{m_a} \times 100 \quad (6)$$

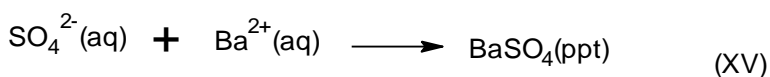
onde:

%SO₃ → Teor percentual de SO₃ na amostra;

m_{pp} → Massa do precipitado em gramas;

0.343 → o factor gravimétrico, SO₃/BaSO₄;

m_a → Massa da amostra.



5.3. Determinações instrumentais

As determinações de FAAS consistiram na determinação de CaO, MgO, Fe₂O₃ e Al₂O₃, as por FC consistiram na determinação de Na₂O e K₂O no Laboratório da Engenharia de Moçambique (LEM) e por fim as determinações de XRF consistiram na determinação de SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O e K₂O, na fábrica de Cimentos de Moçambique (CIM)- Matola.

5.3.1. Solubilização do material de referência e das amostras para determinações por FAAS e FC

A solubilização do material de referência e das amostras obedeceu aos seguintes procedimentos, Sumburane, E. e Kin, F. D. (1997), citados por [8] e [21]:

- Pesou-se rigorosamente cerca de 1.0000g de calcário com papel de alumínio
- Transferiu-se para o cadinho de teflon e depois humedeceu-se com algumas gotas de água destilada
- Depois de humedecer adicionou-se 10 mL da mistura ácida (ácidos concentrados) H₂O : HNO₃ : HClO₄ na proporção de 0.5 : 1 : 2 e agitou-se bem a mistura para dissolver todos os componentes solúveis
- Adicionou-se 7.5 mL de HF 70% (p/p) e aqueceu-se num banho de areia até cessar a libertação de vapores brancos dos ácidos e a eliminação da sílica na forma de SiF₄ durante o processo de vaporização como mostra a equação (XIV) anterior;
- Continuou-se o aquecimento até à secura e depois arrefeceu-se o resíduo;
- Em seguida dissolveu-se com 2.5 mL de HNO₃ 55% e transferiu-se quantitativamente para um balão de polietileno de 250mL no qual se perpez o volume com água destilada;
- Homogenizou-se e guardou-se até ao momento de análise.

5.2.2. Parâmetros instrumentais usados na determinação de Ca, Mg, Fe, Al, Na e K

Para controlar os parâmetros instrumentais dos elementos a determinar, usou-se o material de referência calcário KH e a tabela 6 fornece os parâmetros instrumentais para cada elemento. Nela apresenta-se os parâmetros instrumentais de Ca, Mg, Fe e Al para determinações por FAAS e Na e K por FC.

Tabela 6: Parâmetros instrumentais em FAAS e FC dos elementos em estudo.

Parâmetros	Elementos					
	Ca	Mg	Fe	Al	Na	K
λ (nm)	422.7	285.2	248.3	309.3	589.6	766.5
I(mA)	10.0	8.0	12.0	10.0	-	-
d(mm)	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5
Chama	Ar/acetileno ^a	Ar/acetileno ^a	Ar/acetileno ^a	N ₂ O/acetileno ^b	Ar/C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ ^a	
h(mm)	7.0	7.0	7.0	11.0		
Z.W(ppm)	0.3-8.0	0.062-1.0	0.06-15.0	0.3-250	0.3-100	0.2-100
α	0	0	0	0	-	-
Fluxo de gás Combustível (l/min)	2.0	1.8	2.2	7.0	-	-

a- chama oxidante; b- chama redutora; λ - comprimento de onda, h – altura do queimador; d-largura da fenda; z.w – zona do trabalho; α – ângulo do queimador.

5.4. Determinações por FAAS

Soluções – padrão de cálcio (Ca)

Para a preparação das soluções-padrão de Ca, tomou-se 2.5mL da solução de 1000mg/L de Ca (stock) para um balão volumétrico de 50 mL e fez-se o volume com água destilada obtendo-se um intermediário de 50mg/L de Ca. Desta solução tomou-se 0, 2, 4, 8 e 10 mL para balões volumétricos de 50 mL. A cada um dos balões adicionou-se 3.0 mL de La a 100000mg/L, 0,5mL de HNO₃ a 55% (p/p) e fez-se o volume com água destilada, obtendo-se 0, 2, 4, 8 e 10mg/L de Ca.

Soluções – padrão de magnésio (Mg)

Para a preparação das soluções-padrão de Mg, tomou-se 2.5mL da solução de 1000mg/L de Mg (stock) para um balão volumétrico de 50mL e fez-se o volume com água destilada obtendo-se um intermediário de 50mg/L de Mg. Desta solução tomou-se 0.0; 0.50; 1.0; 1.5, 2.0 e 2.5 mL para balões volumétricos de 50 mL. A cada um dos balões adicionou-se 3.0 mL de La a 100000mg/L, 0.5mL de HNO₃ a 55% (p/p) e fez-se o volume com água destilada, obtendo-se 0.0; 0.5; 1.0; 1.5, 2.0 e 2.5 mg/L de Mg.

Soluções – padrão de ferro (Fe)

Inicialmente, preparou-se uma solução intermediária de 50mg/L de Fe, tomando-se 2.5mL de uma solução de 1000mg/L de Fe (stock) para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água destilada. Desta solução tomou-se 0.0; 0.50; 1.0; 1.5, 2.0 e 2.5 mL para balões volumétricos de 50 mL. A cada um dos balões adicionou-se 0.5mL de HNO₃ a 55% (p/p) e perpez-se o volume com água destilada, obtendo-se 0.0; 0.5; 1.0; 1.5, 2.0 e 2.5 mg/L de Fe.

Soluções – padrão de alumínio (Al)

Da solução de 1000mg/L de Al (stock), preparou-se uma solução intermediária de 50mg/L e desta tomou-se 0, 5, 10, 20 e 25 mL para balões volumétricos de 50 mL onde se adicionou a cada um 2.5mL de K a 20000mg/L, 0.5 mL de HNO₃ a 55% (p/p) e perpez-se os volumes com água destilada, obtendo-se 0, 5,10, 20 e 25mg/L de Al.

5.5. Determinações por FC**Soluções – padrão de sódio (Na)**

Inicialmente, tomou-se 5 mL de uma solução de 1000mg/L de Na (stock) para um balão volumétrico de 100mL e perpez-se o volume com água destilada preparando-se assim um intermediário de 50mg/L. Desta solução tomou-se 0, 5, 10,15, 20 e 25 mL para balões volumétricos de 50 mL, a cada balão adicionou-se 1mL de potássio a 50000mg/L e 0.5mL de HNO₃ a 55% (p/p); depois perpez-se o volume com água destilada obtendo-se 0, 5, 10, 15, 20 e 25mg/L de Na.

Soluções – padrão de potássio (K)

Inicialmente, preparou-se uma solução intermediária de 50mg/L de K, tomando-se 5 mL de uma solução de 1000mg/L de K (stock) para um balão volumétrico de 100mL e fez-se o volume com água destilada. Desta solução tomou-se 0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL para balões volumétricos de 50 mL e a cada balão adicionou-se 1mL de sódio a 50000mg/L e 0.5mL de HNO₃ a 55% (p/p); depois fez-se o volume com água destilada obtendo-se 0, 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L de K.

5.6. Determinações por XRF

A preparação dos discos prensados (pastilhas) e a leitura dos teores dos anólitos no espectrómetro de XRF, foram realizadas no Laboratório de Química da fábrica de Cimentos de Moçambique (CIM) em Matola.

Preparação do material de referência e das amostras para análise por XRF

- Pesou-se com rigor 25.0000g de calcário em pó usando papel de alumínio;
- Transferiu-se para moinho de anéis e juntou-se cerca de 5.0000g de celulose;
- Homogenizou-se a mistura durante 60 segundos;
- Pesou-se cerca de 10.0000g da mistura na cápsula de alumínio, levou-se esta cápsula para a prensa hidráulica e preparou-se o disco prensado com 32mm de diâmetro;
- Levou-se o disco prensado para a leitura dos teores dos anólitos no espectrómetro de XRF.

6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1. Determinações gravimétricas dos calcários em estudo

As tabelas 7 a 11 apresentam resultados das análises gravimétricas realizadas para perda ao rubro, resíduos insolúveis, trióxido de enxofre, sílica e resíduos insolúveis incluindo a sílica em cinco réplicas de cada amostra. Nestas tabelas são indicadas as médias, desvios-padrão, %RSD e IC calculados para cada determinação química usando-se os pacotes estatísticos SGWIN_2. 0 e Excel. As massas tomadas para cada um dos ensaios são apresentadas na tabela B-1 no Anexo B.

Resultados das determinações de perda ao rubro

Tabela 7: Teores da perda ao rubro (%PR) dos calcários do distrito de Muanza.

Amostras	Réplicas (%PR)					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	41.52	41.61	41.56	41.77	41.76	41.64	0.12	0.28	41.64 ± 0.12
M ₂	4.77	4.68	4.83	4.79	4.60	4.73	0.09	1.96	4.73 ± 0.01
M ₃	4.34	4.44	4.44	4.45	4.50	4.43	0.06	1.31	4.43 ± 0.08
M ₄	42.89	42.87	42.79	42.76	42.67	42.80	0.09	0.21	42.80 ± 0.09
M ₅	40.54	40.56	40.66	40.68	40.67	40.62	0.07	0.16	40.62 ± 0.00 ₄

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de perda ao rubro (%PR).

Resultados das determinações de resíduos insolúveis

Tabela 8: Teores de resíduos insolúveis (%RI) dos calcários do distrito de Muanza.

Amostras	Réplicas (%RI)					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	1.50	1.51	1.53	1.52	1.49	1.51	0.02	1.32	1.51 ± 0.03
M ₂	9.88	9.90	9.89	9.88	9.86	9.88	0.01	0.10	9.88 ± 0.01
M ₃	9.95	9.97	9.98	9.99	9.96	9.97	0.02	0.20	9.97 ± 0.02
M ₄	0.32	0.30	0.30	0.31	0.30	0.31	0.01	2.87	0.31 ± 0.01
M ₅	1.67	(2.43)	1.66	1.68	1.65	1.67	0.01	0.60	1.67 ± 0.02

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de %RI.

Resultados das determinações dos teores de sulfatos (% SO₃)Tabela 9: Teores de SO₃ (%) dos calcários do distrito de Muanza (gravimetria).

Amostras	Réplicas (%SO ₃)					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.003	4.25	0.07 ± 0.00 ₃
M ₂	0.21	0.22	0.22	0.20	0.18	0.21	0.02	7.35	0.21 ± 0.02
M ₃	0.12	0.11	0.11	0.13	(0.17)	0.12	0.001	7.98	0.12 ± 0.00 ₂
M ₄	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.003	3.69	0.07 ± 0.00 ₃
M ₅	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.004	5.87	0.08 ± 0.00 ₅

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de SO₃ e (...) - valor rejeitado pelo teste de Grubbs.

Resultados das determinações dos teores da sílica (%SiO₂)Tabela 10: Teores de SiO₂ (%) dos calcários do distrito de Muanza (gravimetria).

Amostras	Réplicas %SiO ₂					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	4.14	4.04	4.08	3.94	4.30	4.10	0.13	3.24	4.10 ± 0.14
M ₂	83.95	82.16	80.75	83.75	81.02	82.33	1.49	1.81	82.33 ± 1.54
M ₃	78.70	87.01	83.10	79.12	79.58	81.50	3.54	4.34	81.50 ± 3.66
M ₄	1.22	(1.72)	1.50	1.18	1.18	1.27	0.15	12.20	1.27 ± 0.24
M ₅	3.20	(2.58)	3.34	3.60	3.79	3.48	0.46	7.47	3.48 ± 0.41

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo e \bar{x} - média amostral dos teores de SiO₂ e (...) - valor rejeitado pelo teste de Grubbs.

Resultados das determinações dos teores resíduos insolúveis incluindo a sílica % (RI + SiO₂)Tabela 11: Teores de % (RI + SiO₂) dos calcários do distrito de Muanza

Amostras	Réplicas (%RI+SiO ₂)					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	5.64	5.55	5.61	(5.46)	5.79	5.64	0.08	1.42	5.64 ± 0.11
M ₂	93.83	92.06	90.64	93.63	89.44	91.92	1.89	2.05	91.92 ± 2.36
M ₃	88.65	96.98	93.08	89.11	89.54	91.46	3.54	3.87	91.46 ± 4.40
M ₄	1.54	(2.02)	1.81	1.54	1.48	1.59	0.14	8.80	1.59 ± 0.22
M ₅	4.87	5.01	5.00	5.28	5.44	5.12	0.23	4.49	5.12 ± 0.28

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de (RI+SiO₂) e (...) - valor rejeitado pelo teste de Grubbs.

6.2. Determinações por FAAS dos calcários em estudo

As tabelas C-1 a C-8 do Anexo C, referem-se às leituras efectuadas nos aparelhos de FAAS para as soluções-padrão e soluções-amostra. Essas tabelas mostram os valores correspondentes a %RSD, absorvâncias e concentrações dos elementos determinados. Com base nas concentrações dos anólitos, determinou-se os teores dos respectivos óxidos e depois calculou-se a média, desvio padrão, %RSD e intervalo de confiança para cada óxido (tabelas 12 a 15).

Resultados das determinações dos teores de CaO

Tabela 12: Teores de CaO (%) dos calcários de Muanza (FAAS)

Amostras	Réplicas (%CaO)			\bar{x}	s	%RSD	IC
M ₁	52.78	52.43	51.81	52.34	0.49	0.94	52.34 ± 1.22
M ₂	6.55	6.43	6.40	6.46	0.08	1.24	6.46 ± 0.20
M ₃	6.84	6.74	6.88	6.82	0.07	1.03	6.82 ± 0.17
M ₄	51.80	51.83	51.79	51.74	0.02	0.04	51.74 ± 0.05
M ₅	52.68	52.86	53.35	52.91	0.35	0.66	52.91 ± 0.87

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de CaO.

Resultados das determinações dos teores de MgO

Tabela 13: Teores de MgO (%) dos calcários de Muanza (FAAS)

Amostras	Réplicas (%MgO)			\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.40	0.42	0.43	0.42	0.02	4.76	0.42 ± 0.05
M ₂	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₃	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₄	0.35	0.35	0.34	0.35	0.01	2.86	0.35 ± 0.02
M ₅	0.56	0.58	0.56	0.57	0.01	1.75	0.57 ± 0.02

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de MgO e < LD- menor que o limite de detecção do aparelho.

Resultados das determinações dos teores de Fe_2O_3

Tabela 14: Teores de Fe_2O_3 (%) dos calcários de Muanza (FAAS)

Amostras	Réplicas (% Fe_2O_3)			\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	1.40	1.34	1.42	1.39	0.04	2.86	1.39 ± 0.10
M ₂	3.19	3.19	3.22	3.20	0.02	0.63	3.20 ± 0.05
M ₃	3.91	3.89	3.91	3.90	0.01	0.26	3.90 ± 0.02
M ₄	0.73	0.72	0.71	0.72	0.01	1.39	0.72 ± 0.02
M ₅	0.31	0.31	0.35	0.32	0.02	6.25	0.32 ± 0.05

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de Fe_2O_3 .

Resultados das determinações dos teores de Al_2O_3

Tabela 15: Teores de Al_2O_3 (%) dos calcários de Muanza (FAAS)

Amostras	Réplicas (% Al_2O_3)			\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.52	0.54	0.54	0.53	0.01	1.88	0.53 ± 0.02
M ₂	2.17	1.96	1.96	2.03	0.12	5.91	2.03 ± 0.30
M ₃	1.81	1.71	1.81	1.78	0.06	3.37	1.78 ± 0.15
M ₄	0.26	0.25	0.27	0.26	0.01	3.85	0.26 ± 0.02
M ₅	0.47	0.50	0.49	0.49	0.02	4.08	0.49 ± 0.05

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de Al_2O_3 .

6.3. Determinações por FC dos calcários em estudo

As tabelas C-9 e C-11 do Anexo C, apresentam valores de concentrações dos padrões e as respectivas intensidades de emissão que foram usados na obtenção das curvas de calibração de Na e K. As leituras do sinal de emissão no FC de Na e K nas soluções amostras são indicadas nas tabelas C-10 e C-12 do Anexo C. Em seguida calculou-se os teores dos óxidos destes elementos nas amostras e determinou-se todos os parâmetros estatísticos como se fez para o método de FAAS (tabelas 16 e 17).

Resultados das determinações dos teores de Na₂O

Tabela 16: Teores de Na₂O (%) dos calcários de Muanza (FC)

Amostras	Réplicas (%Na ₂ O)			\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.00	0.20 ± 0.00
M ₂	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₃	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₄	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.00	0.20 ± 0.00
M ₅	0.27	0.27	0.27	0.27	0.00	0.00	0.27 ± 0.00

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de Na₂O e < LD- menor que o limite de detecção do aparelho.

Resultados das determinações dos teores de K₂O

Tabela 17: Teores de K₂O (%) dos calcários de Muanza (FC)

Amostras	Réplicas (%K ₂ O)			\bar{x}	S	%RSD	IC
A ₁	0.13	0.12	0.12	0.12	0.000	0.00	0.12 ± 0.00
A ₂	0.54	0.54	0.54	0.54	0.00	0.00	0.54 ± 0.00
A ₃	0.72	0.78	0.78	0.76	0.03	3.95	0.76 ± 0.07
A ₄	0.30	0.30	0.30	0.30	0.00	0.00	0.30 ± 0.00
A ₅	0.18	0.18	0.18	0.18	0.00	0.00	0.18 ± 0.00

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de K₂O.

6.4. Determinações por XRF dos calcários em estudo

Usou-se o método XRF para a determinação de SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, SO₃ e K₂O. Depois da calibração do espectrómetro de fluorescência de raios-X, procedeu-se à leitura das concentrações dos anólitos e ao cálculo dos teores dos respectivos óxidos. Esses cálculos são feitos automaticamente pelo aparelho. As tabelas 18-25 apresentam os resultados obtidos nas determinações das amostras do distrito de Muanza por XRF. Na determinação dos teores dos óxidos das amostras por XRF usou-se cinco réplicas para cada uma das amostras.

Resultados das determinações dos teores de SiO₂ (%SiO₂)Tabela 18: Teores de SiO₂ (%) dos calcários do distrito de Muanza (XRF).

Amostras	Réplicas %SiO ₂					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	2.81	2.96	3.26	2.95	2.95	2.98	0.16	5.36	2.98 ± 0.26
M ₂	82.77	81.99	80.75	83.04	82.95	82.30	0.96	1.16	82.30 ± 1.53
M ₃	79.90	80.28	83.61	82.94	84.27	82.20	1.98	2.40	82.20 ± 3.16
M ₄	5.00	5.10	5.08	4.98	4.96	5.12	0.26	5.07	5.12 ± 0.41
M ₅	4.56	4.37	4.27	4.33	4.35	4.38	0.11	2.51	4.38 ± 0.18

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de SiO₂.

Resultados das determinações dos teores de sulfatos (% SO₃)Tabela 19: Teores de SO₃ (%) dos calcários do distrito de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %SO ₃					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.02	0,02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02 ± 0.00
M ₂	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00	0.00	0.06 ± 0.00
M ₃	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03 ± 0.00
M ₄	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01 ± 0.00
M ₅	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01 ± 0.00

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de SO₃

Resultados das determinações dos teores de alumina (%Al₂O₃)Tabela 20: Teores de Al₂O₃ (%) dos calcários de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %Al ₂ O ₃					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.00	0.00	0.67 ± 0.00
M ₂	4.73	4.65	4.29	4.21	4.59	4.49	0.23	5.12	4.49 ± 0.36
M ₃	6.37	6.41	6.32	6.30	6.38	6.36	0.05	0.70	6.36 ± 0.07
M ₄	1.12	1.18	1.14	1.13	1.16	1.15	0.02	2.08	1.15 ± 0.04
M ₅	0.78	0.79	0.74	0.78	0.78	0.77	0.02	2.59	0.77 ± 0.03

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de Al₂O₃.

Resultados das determinações dos teores de Fe₂O₃Tabela 21: Teores de Fe₂O₃ (%) dos calcários de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %Fe ₂ O ₃					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.54	0.55	0.57	0.57	0.57	0.56	0.01	2.50	0.56 ± 0.02
M ₂	2.24	2.22	2.03	2.04	2.13	2.13	0.01	4.55	2.13 ± 0.15
M ₃	3.63	3.60	3.58	3.58	3.58	3.59	0.02	0.61	3.59 ± 0.03
M ₄	0.76	0.77	0.76	0.76	0.76	0.76	0.004	0.53	0.76 ± 0.01
M ₅	0.54	0.53	0.54	0.52	0.53	0.53	0.008	1.51	0.53 ± 0.01

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de Fe₂O₃.

Resultados das determinações dos teores de CaO

Tabela 22: Teores de CaO (%) dos calcários de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %CaO					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	52.29	52.54	52.35	52.62	52.62	52.48	0.15	0.28	52.48 ± 0.24
M ₂	6.99	6.99	6.67	7.00	6.80	6.89	0.15	2.17	6.89 ± 0.24
M ₃	6.59	6.41	6.40	6.49	6.47	6.47	0.076	1.17	6.47 ± 0.12
M ₄	50.31	50.36	50.88	51.34	50.81	50.74	0.42	0.83	50.74 ± 0.67
M ₅	52.27	51.79	52.38	51.58	52.23	52.05	0.34	0.65	52.05 ± 0.54

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de CaO.

Resultados das determinações dos teores de MgO

Tabela 23: Teores de MgO (%) dos calcários de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %MgO					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.18	0.21	0.21	0.19	0.19	0.20	0.013	6.63	0.20 ± 0.02
M ₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₄	0.33	0.33	0.35	0.35	0.34	0.34	0.01	2.94	0.34 ± 0.02
M ₅	0.73	0.71	0.72	0.72	0.78	0.73	0.027	3.69	0.73 ± 0.04

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de MgO e < LD - menor que o limite de detecção do aparelho.

Resultados das determinações dos teores de Na₂OTabela 24: Teores de Na₂O (%) dos calcários de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %Na ₂ O					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	0.05 ± 0.00
M ₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.00	0.00	< LD
M ₄	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.04±0.00
M ₅	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	0.05±0.00

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de Na₂O e < LD- menor que o limite de detecção do aparelho.

Resultados das determinações dos teores de K₂OTabela 25: Teores de K₂O (%) dos calcários de Muanza (XRF)

Amostras	Réplicas %K ₂ O					\bar{x}	S	%RSD	IC
M ₁	0.15	0.16	0.16	0.15	0.15	0.15	0.005	3.33	0.15 ± 0.01
M ₂	0.49	0.48	0.44	0.45	0.47	0.47	0.02	4.30	0.47 ± 0.03
M ₃	0.62	0.61	0.61	0.60	0.61	0.61	0.007	1.14	0.61 ± 0.01
M ₄	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.00	0.00	0.29 ± 0.00
M ₅	0.20	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.005	2.45	0.20 ± 0.01

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média amostral dos teores de K₂O.

6.5. Resultados das determinações do material de referência

As determinações dos óxidos do material de referência foram realizadas para controlar a exactidão dos métodos usados. As tabelas 26 e 27 apresentam resultados das análises do material de referência. Na determinação dos valores do material de referência, fez-se duas réplicas devido à pouca quantidade disponível deste material de referência.

Tabela 26: Resultados das determinações do material de referência (FAAS e FC).

Análises	Réplicas (%)		\bar{x}	S	%RSD	IC
CaO ^a	47.36	47.32	47.34	0.03	0.06	47.34 ± 0.27
MgO ^a	0.721	0.723	0.722	0.001	0.14	0.722 ± 0.01
Fe ₂ O ₃ ^a	1.01	1.03	1.02	0.01	0.98	1.02 ± 0.10
Al ₂ O ₃ ^a	2.22	2.25	2.24	0.02	0.89	2.24 ± 0.18
Na ₂ O ^b	0.094	0.101	0.098	0.005	5.10	0.098 ± 0.04
K ₂ O ^b	0.422	0.362	0.392	0.04	10.20	0.392 ± 0.36

s – desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média; a – FAAS; b – FC;

Tabela 27: Resultados das determinações do material de referência por XRF.

Análises	Réplicas (%)		\bar{x}	S	%RSD	IC
SiO ₂	8.53	8.52	8.52	0.01	0.12	8.52 ± 0.09
CaO	47.90	47.89	47.90	0.01	0.03	47.90 ± 0.13
MgO	0.733	0.722	0.728	0.008	1.10	0.723 ± 0.07
Fe ₂ O ₃	0.90	0.92	0.91	0.01	1.20	0.91 ± 0.09
Al ₂ O ₃	2.42	2.41	2.42	0.01	0.41	2.42 ± 0.09
Na ₂ O	0.106	0.103	0.105	0.012	1.90	0.105 ± 0.02
K ₂ O	0.408	0.394	0.401	0.010	2.42	0.401 ± 0.08

s- desvio padrão; IC – intervalo de confiança; %RSD– Percentagem do desvio padrão relativo; \bar{x} - média

6.6. Limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD)

A tabela 28 apresenta os valores do limite de quantificação e limite de detecção de Ca, Mg, Fe e Al determinados por FAAS, Na e K determinados por FC. As fórmulas usadas para a sua determinação são apresentadas no Anexo D.

Tabela 28: Valores de LQ e LD dos elementos em estudo

Elementos	$s_{y/x}$	B	LQ (mg/L)	LD (mg/L)
Ca	0.0072	0.023	3.13	0.94
Mg	0.2968	0.210	14.13	4.24
Fe	0.0012	0.012	1.00	0.30
Al	0.02	0.006	33.33	10.0
Na	0.454	0.965	4.70	1.41
K	0.002	1.000	0.02	0.006

$s_{y/x}$ – desvio padrão dos resíduos, b – declive, LQ – limite de quantificação; LD – limite de detecção.

6.7. Percentagem de recuperação (%R)

A selectividade de um método indica o grau de interferências dos constituintes da matriz da amostra na determinação de um anólito. O efeito de matriz pode ser diagnosticado através de ensaios de recuperação em que as soluções-amostra são analisadas em paralelo com o material certificado. Para este parâmetro os valores devem estar entre 90% e 110%, correspondente a efeitos de matriz mínimos e significando que o método da curva de calibração é adequado à determinação dos elementos analisados [28].

$$\%R = \frac{\bar{x}}{\mu} \times 100 \quad (6)$$

Exemplo: Cálculo da percentagem de recuperação do CaO determinado por FAAS

$$\%R = \frac{47.34}{47.79} \times 100 \Rightarrow \%R = 100.2\%$$

A tabela 29 apresenta os valores dos erros relativos e percentagens de recuperação calculadas a partir dos valores certificados do material de referência e valores experimentais obtidos das determinações do material de referência.

Tabela 29: Erros relativos (%Er) e percentagens de recuperação (%R).

ÓXIDOS	Teores (%)			Er (%)		%R	
	Método-2	Método-1	μ	Método-2	Método-1	Método-2	Método-1
SiO ₂	...	8.52	8.61	...	1.04	...	98.9
CaO	47.34	47.90	47.79	0.94	0.23	99.1	100.2
MgO	0.722	0.728	0.723	0.14	0.69	99.8	100.7
Al ₂ O ₃	2.240	2.420	2.410	7.05	0.41	92.9	97.8
Fe ₂ O ₃	1.02	0.910	0.930	9.68	2.15	109.6	99.6
Na ₂ O	0.098	0.105	0.108	9.26	2.78	90.7	97.2
K ₂ O	0.392	0.401	0.413	5.08	2.91	94.9	97.1

Método-1=XRF, Método-2=FAAS e FC e μ - teores médios certificados dos óxidos no material de referência; ...- não foi estimado

7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

7.1. Teste-t emparelhado de comparação dos resultados obtidos por dois métodos

Para comparar os resultados de SiO₂ obtidos por gravimetria e XRF; CaO, MgO, Fe₂O₃ e Al₂O₃ por FAAS e XRF; Na₂O e K₂O por FC e XRF aplicou-se o teste-t emparelhado usando-se as seguintes hipóteses :

- Hipótese nula (H₀): $\bar{x} - \mu = 0$
- Hipótese alternativa (H_a): $\bar{x} - \mu \neq 0$ (7)

Neste teste, calculou-se a diferença dos resultados obtidos pelos dois métodos, média das diferenças, desvio padrão das diferenças e t-calculado, pela fórmula (8), para cada óxido, [15], [16] e [19]. Os resultados dos cálculos são apresentados nas tabelas 29 e 30.

$$t_{\text{cal}} = \frac{\bar{x}_d}{s_d} \times \frac{\sqrt{n}}{s_d} \quad (8)$$

Tabela 30: Comparação dos resultados obtidos por dois métodos

Óxidos	Amostras	Método1	Método2	Dif.	\bar{x}_d	S _d	t _{cal}	t _{crit}	Observ.
Na ₂ O	M ₁	0.05	0.20	-0.15	0.106	0.10	2.37	2.78	t _{cal} < t _{crit}
	M ₂	0.00	0.00	0.00					
	M ₃	0.00	0.00	0.00					
	M ₄	0.04	0.20	-0.16					
	M ₅	0.05	0.27	-0.22					
K ₂ O	M ₁	0.15	0.14	0.01	0.04	0.07	1.28	2.78	t _{cal} < t _{crit}
	M ₂	0.47	0.54	-0.07					
	M ₃	0.61	0.76	-0.15					
	M ₄	0.29	0.30	-0.01					
	M ₅	0.20	0.18	0.02					

Método-1 = XRF; Método-2 = FC; Dif. – diferenças das médias, \bar{x}_d - média das diferenças; s_d – desvio padrão das diferenças; t_{cal} – t-student calculado e t_{crit} – t-student crítico.

Tabela 30 (Cont.): Comparação dos resultados obtidos por dois métodos

Óxidos	Amostras	Método1	Método2	Dif.	\bar{x}_d	S _d	t _{cal}	t _{crit}	Observ.
SiO ₂	M ₁	2.98	4.10	-1.12	0.654	2.00	0.73	2.78	t _{cal} <t _{crit}
	M ₂	82.30	82.33	-0.03					
	M ₃	82.20	81.50	0.70					
	M ₄	5.12	1.36	3.76					
	M ₅	4.38	3.30	1.08					
CaO	M ₁	52.62	52.34	0.28	0.278	0.53	1.17	2.78	t _{cal} <t _{crit}
	M ₂	6.47	6.46	0.01					
	M ₃	6.80	6.82	-0.02					
	M ₄	50.81	51.79	-0.98					
	M ₅	52.23	52.91	-0.68					
MgO	M ₁	0.19	0.49	-0.23	0.006	0.15	0.09	2.78	t _{cal} <t _{crit}
	M ₂	0.00	0.00	0.00					
	M ₃	0.00	0.00	0.00					
	M ₄	0.34	0.35	-0.01					
	M ₅	0.78	0.57	0.21					
Fe ₂ O ₃	M ₁	0.56	1.40	-0.84	0.94	1.10	1.92	2.78	t _{cal} <t _{crit}
	M ₂	2.13	3.20	-1.07					
	M ₃	3.59	3.90	-0.31					
	M ₄	0.76	0.72	0.04					
	M ₅	0.53	0.32	0.21					
Al ₂ O ₃	M ₁	0.67	0.53	0.14	1.67	1.87	2.00	2.78	t _{cal} <t _{crit}
	M ₂	4.49	2.03	2.46					
	M ₃	6.36	1.78	4.58					
	M ₄	1.15	0.26	0.89					
	M ₅	0.78	0.49	0.29					

Método-1 = XRF e Método-2 = FAAS e Gravimetria; Dif. – diferenças das médias, \bar{x}_d - média das diferenças; s_d – desvio padrão das diferenças; t_{cal} – t-student calculado e t_{crit} – t-student crítico.

Como o t-calculado é menor que t-crítico ($t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$), não há diferenças significativas entre os resultados obtidos por dois métodos. Assim pode-se determinar os teores dos óxidos por qualquer um dos métodos usados no presente trabalho.

8. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A discussão e a interpretação dos resultados consistiu em analisar para cada determinação o seguinte: precisão (%RSD) e exactidão dos métodos (E_r e %R), teste-t emparelhado, os resultados nas amostras e comparação destes resultados com os limites admissíveis da NP EN, para definir se os calcários do distrito de Muanza serviam ou não na produção de cal laboratorial.

Para saber se as amostras analisadas servem ou não para uso na correcção do pH do solo, os resultados obtidos foram comparados com os valores dos limites admissíveis da norma de ABNT.

Segundo as características das amostras e a sua localização, há dois grupos de amostras, localizadas em duas regiões bem distintas, sendo o 1º grupo composto por M_1 , M_4 , M_5 e o 2º grupo composto por M_2 e M_3 .

8.1. Determinações gravimétricas

A partir dos resultados obtidos para PR, RI, SO_3 e SiO_2 para as cinco (5) amostras, pode-se tecer os seguintes comentários:

Determinação da Perda ao Rubro (PR)

Na determinação da PR, o método gravimétrico foi muito preciso, com %RSD variando de 0.16 a 1.96% de RSD. Os teores de PR nas amostras do grupo 1, variam de 40.62 a 42.80% e nas do grupo 2, são 4.73% e 4.43% (tabela 7).

A NP EN recomenda como limite mínimo admissível 40.38% da PR (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na produção de cal laboratorial, e as amostras do grupo 2, não.

A ABNT recomenda como limite mínimo admissível 37.55% da PR (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na correção do pH do solo, e as amostras do grupo 2, não.

Determinação de resíduos insolúveis (RI)

O método gravimétrico usado foi muito preciso com os valores de %RSD variando de 0.10 a 2.87% de RSD . Os teores de RI nas amostras do grupo 1, variam de 0.31 a 1.51%, e nas do grupo 2 são 9.88% e 9.97% (tabela 8).

A NP EN não tem nenhum teor de RI recomendado mas a ACI recomenda como limite máximo admissível 1.28% de RI (tabela 2). De acordo com a norma (ACI), tanto as amostras do grupo 1 como as do grupo 2 (tabela 31), não são recomendáveis para serem usadas na produção de cal laboratorial, excepto a M₄.

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 3.98% de RI (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, para o uso na correção do pH do solo, e as do grupo 2, não.

Determinação de trióxido de enxofre (SO₃)

O método gravimétrico usado foi preciso com valores de %RSD variando de 3.69 a 7.98% de RSD. Os teores de SO₃ nas amostras do grupo 1, variam de 0.07 a 0.08%, e nas do grupo 2, são 0.21% e 0.12% (tabela 9).

Na determinação de SO₃ por XRF, obteve-se melhor precisão, com o valor de %RSD de 0.00. Os teores de SO₃ nas amostras do grupo 1, variam de 0.01 a 0.02%, e nas amostras do grupo 2, são 0.03% e 0.06% (tabela 19).

A NP EN e ABNT recomendam como limite máximo admissível 0.10% (tabela 2). De acordo com estas normas, pode-se aplicar as amostras tanto do grupo 1 como as do grupo 2 para ambos os fins.

Determinação de dióxido de silício (SiO_2)

O método gravimétrico usado foi no geral preciso, com %RSD variando de 1.81 a 12.20%. Os teores de SiO_2 , nas amostras do grupo 1, variam de 1.27 a 4.10%, e nas do grupo 2 são 82.33% e 81.50% (tabela 10).

Na determinação da sílica por XRF, o método foi muito exacto e preciso, com 1.04 e 98.9% de Er e %R (tabela 29) e com %RSD variando de 1.16 a 5.36% (tabela 18). Os teores de SiO_2 , nas amostras do grupo 1, variam de 2.98 a 5.12%, e nas do grupo 2, são 82.30% e 82.20% (tabela 18).

O teste-t emparelhado efectuado para comparar os resultados obtidos por estes dois métodos mostrou haver concordância nos resultados (tabela 30, cont.).

A NP EN recomenda como limite máximo admissível 9.76% de SiO_2 (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na produção de cal laboratorial, e as do grupo 2, não.

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 9.40% de SiO_2 . De acordo com esta norma, podem-se aplicar as amostras do grupo 1, na correcção do pH do solo, e as do grupo 2, não.

8.2. Determinações instrumentais (FAAS, FC e XRF)

Determinação de CaO

Na determinação de CaO por FAAS, a precisão do método foi muito boa com %RSD variando de 0.04 a 1.24% (tabela 12). A exactidão também foi muito boa com 0.94 e 99.05% de Er e %R (tabela 29). Os teores de CaO, nas amostras do grupo 1, variam de 51.74 a 52.91%, e nas do grupo 2, são 6.46% e 6.82% (tabela 12).

A determinação de CaO por XRF foi muito exacta com 0,23 e 100.2% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de CaO, nas amostras do grupo 1, variam de 50.74 a 52.48%, e nas do grupo 2, são 6.89% e 6.47% (tabela 22).

Segundo o teste-t emparelhado, os resultados obtidos pelos dois métodos não mostraram diferenças significativas (tabela 30, cont.).

A NP EN recomenda como limite mínimo admissível 42.32% de CaO (tabela 2). De acordo com esta norma, podem-se aplicar as amostras do grupo 1, na produção de cal laboratorial, e as do grupo 2, não.

A ABNT recomenda como limite mínimo admissível 47.40% de CaO (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na correcção do pH do solo, e as do grupo 2, não.

Determinação de MgO

Na determinação de MgO por FAAS, a precisão do método foi muito boa com %RSD, variando de 1.75 a 4.76% (tabela 13). A exactidão do método foi muito boa com 0.14 e 99.8% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de MgO, nas amostras do grupo 1, variam de 0.35 a 0.57%, e nas do grupo 2, têm valores menores que o limite de detecção do aparelho (<LD) (tabela 13).

A determinação de MgO por XRF foi muito exacta com 0.69 e 100.6% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de MgO, nas amostras do grupo 1, variam de 0.20 a 0.73%, e nas do grupo 2, têm valores menores que o limite de detecção do aparelho (<LD) (tabela 23).

De acordo com o teste-t emparelhado, os resultados obtidos pelos dois métodos não mostraram diferenças significativas (tabela 30, cont.).

A NP EN recomenda como limite máximo admissível 1.23% de MgO (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1 e as do grupo 2, na produção de cal laboratorial.

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 1.19% de MgO (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1 e as do grupo 2, na correcção de pH do solo.

Determinação de Fe₂O₃

A determinação de Fe₂O₃ pelo método de FAAS foi precisa, com %RSD variando de 0.63 a 6.25% (tabela 14). A exactidão do método foi boa, com 9.68 e 109.68% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de Fe₂O₃, nas amostras do grupo 1, variam de 0.32 a 1.39%, e nas do grupo 2 são 3.20% e 3.90% (tabela 14).

A determinação de Fe₂O₃ por XRF foi muito exacta com 2.15 e 99.6% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de Fe₂O₃, nas amostras do grupo 1, variam de 0.53 a 0.76%, e nas do grupo 2, são 2.13% e 3.59% (tabela 21).

O teste-t emparelhado efectuado para comparar os resultados obtidos por estes dois métodos mostrou haver concordância nos resultados (tabela 30, cont.).

A NP EN recomenda como limite máximo admissível 0.66% de Fe_2O_3 (tabela 2). De acordo com esta norma, não se pode aplicar tanto as amostras do grupo 1 como as do grupo 2 na produção de cal laboratorial, excepto as amostras M_1 e M_5 .

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 1.26% de Fe_2O_3 (tabela 2). De acordo com esta norma pode-se aplicar amostras do grupo 1, na correcção do pH do solo, e as do grupo 2 não.

Determinação de Al_2O_3

Na determinação de Al_2O_3 por FAAS, a precisão do método foi boa com %RSD variando de 1.88 a 5.91% (tabela 15). O método foi exacto com 7.1 e 92.9% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de Al_2O_3 , nas amostras do grupo 1, variam de 0.26 a 0.53%, e nas do grupo 2 são 2.03% e 1.78% (tabela 15).

A determinação de Al_2O_3 por XRF foi muito exacta com 0.41 e 97.8% de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de Al_2O_3 , nas amostras do grupo 1, variam 0.67 a 1.16%, e nas do grupo 2 são 4.49% e 6.36% (tabela 20).

O teste-t emparelhado, os resultados obtidos pelos dois métodos não mostraram diferenças significativas (tabela 30, cont.).

A NP EN recomenda como limite máximo admissível 1.11% de Al_2O_3 (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na produção de cal laboratorial, e as do grupo 2, não.

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 1.37% de Al_2O_3 (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na produção de cal laboratorial, e as do grupo 2, não.

Determinação de Na₂O

Na determinação de Na₂O por FC, a precisão do método foi muito boa com %RSD de 0.00% (tabela 16). A exactidão do método foi boa com 9.26 e 90.74 de Er e %R, respectivamente (tabela 29). Os teores de Na₂O, nas amostras do grupo 1, variam de 0.20 a 0.27%, e nas do grupo 2, têm valores menores que o limite de detecção (<LD) do aparelho (tabela 16).

A determinação de Na₂O por XRF foi muito exacta com 2.8 e 97.2 de Er e %R, respectivamente (tabela 29); a precisão do método foi muito boa, com o valor %RSD de 0.00. Os teores de Na₂O, nas amostras do grupo 1, variam de 0.04 a 0.05% e nas do grupo 2, são menores que o limite de detecção do aparelho (<LD) (tabela 24).

De acordo com o teste-t emparelhado, os resultados obtidos pelos dois métodos não mostraram diferenças significativas (tabela 30).

A NP EN recomenda como limite máximo admissível 0.22% de Na₂O (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1 e as do grupo 2, na produção de cal laboratorial.

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 0.22% de Na₂O (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1 e as do grupo 2, na correcção do pH do solo.

Determinação de K₂O

A determinação de K₂O pelo método de FC foi muito precisa com %RSD variando de 0.00 a 3.95% (tabela 17). A exactidão do método foi boa com 5.08 e 94.94% de Er e %R respectivamente (tabela 29). Os teores de K₂O, nas amostras do grupo 1, variam de 0.12 a 0.30%, e nas do grupo 2, são 0.54% e 0.76% (tabela 17).

A determinação de K_2O por XRF foi muito exacta com 2.91 e 97.1% de Er e %R respectivamente (tabela 29). Os teores de K_2O , nas amostras do grupo 1, variam de 0.15 a 0.29%, e nas do grupo 2, são 0.47% e 0.61% (tabela 25).

O teste-t emparelhado efectuado para comparar os resultados obtidos pelos dois métodos mostrou haver concordância nos resultados (tabela 30).

A NP EN recomenda como limite máximo admissível 0.18% de K_2O (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar só a amostra M_1 do grupo 1, na produção de cal laboratorial, e as do grupo 2, não.

A ABNT recomenda como limite máximo admissível 0.26% de K_2O (tabela 2). De acordo com esta norma, pode-se aplicar as amostras do grupo 1, na correcção do pH do solo, excepto a amostra M_4 e as do grupo 2, não.

Na tabela 31 apresenta-se o resumo dos resultados obtidos com o método mais exacto e preciso (gravimetria e XRF) em comparação com valores mínimos e máximos admissíveis das normas NP EN (ACI para RI) e ABNT.

Tabela 31: Resumo da comparação dos resultados obtidos por gravimetria e XRF com os valores das normas para aplicação das amostras para ambos os fins (produção de cal e correcção de pH do solo)

Amostras	Óxidos (%)	NP EN	ABNT	Médias	Observações	
					NP EN	ABNT
M ₁	PR	≥ 40.38	≥ 37.35	41.64 ± 0.12	✓	✓
M ₂				4.73 ± 0.01	x	x
M ₃				4.43 ± 0.08	x	x
M ₄				42.80 ± 0.09	✓	✓
M ₅				40.62 ± 0.00 ₄	✓	✓
M ₁	RI	≤ 1.28 (ACI)	≤ 3.98	1.51 ± 0.03	x	✓
M ₂				9.88 ± 0.01	x	x
M ₃				9.97 ± 0.02	x	x
M ₄				0.31 ± 0.01	✓	✓
M ₅				1.67 ± 0.02	x	✓
M ₁	SO ₃	≤ 0.10	≤ 0.10	0.02 ± 0.00	✓	✓
M ₂				0.06 ± 0.00	✓	✓
M ₃				0.03 ± 0.00	✓	✓
M ₄				0.01 ± 0.00	✓	✓
M ₅				0.01 ± 0.00	✓	✓
M ₁	SiO ₂	≤ 9.76	≤ 9.40	2.98 ± 0.26	✓	✓
M ₂				82.30 ± 1.53	x	x
M ₃				82.20 ± 3.16	x	x
M ₄				5.12 ± 0.41	✓	✓
M ₅				4.38 ± 0.18	✓	✓
M ₁	CaO	≥ 42.32	≥ 47.40	52.48 ± 0.24	✓	✓
M ₂				6.89 ± 0.24	x	x
M ₃				6.47 ± 0.12	x	x
M ₄				50.74 ± 0.67	✓	✓
M ₅				52.05 ± 0.54	✓	✓
M ₁	MgO	≤ 1.23	≤ 1.19	0.20 ± 0.02	✓	✓
M ₂				< LD	✓	✓
M ₃				< LD	✓	✓
M ₄				0.34 ± 0.03	✓	✓
M ₅				0.73 ± 0.04	✓	✓

✓ - Amostras aplicáveis; x- Amostras não aplicáveis

Tabela 31 (Cont.): Resumo da comparação dos resultados obtidos por gravimetria e XRF com os valores das normas para aplicação das amostras para ambos os fins (produção de cal e correcção de pH do solo)

M ₁	Fe ₂ O ₃	≤ 0.66	≤ 1.26	0.56 ± 0.02	✓	✓
M ₂				2.13 ± 0.15	x	x
M ₃				3.59 ± 0.03	x	x
M ₄				0.76 ± 0.01	x	✓
M ₅				0.53 ± 0.01	✓	✓
M ₁	Al ₂ O ₃	≤ 1.11	≤ 1.37	0.67 ± 0.00	✓	✓
M ₂				4.48 ± 0.36	x	x
M ₃				6.36 ± 0.07	x	x
M ₄				1.15 ± 0.04	x	✓
M ₅				0.77 ± 0.03	✓	✓
M ₁	K ₂ O	≤ 0.18	≤ 0.26	0.15 ± 0.01	✓	✓
M ₂				0.47 ± 0.03	x	x
M ₃				0.61 ± 0.01	x	x
M ₄				0.29 ± 0.00	x	x
M ₅				0.20 ± 0.01	x	✓
M ₁	Na ₂ O	≤ 0.22	≤ 0.12	0.05 ± 0.00	✓	✓
M ₂				< LD	✓	✓
M ₃				< LD	✓	✓
M ₄				0.04 ± 0.00	✓	✓
M ₅				0.05 ± 0.00	✓	✓

✓ - Amostras aplicáveis; x- Amostras não aplicáveis

9. CONCLUSÕES

Com base na revisão bibliográfica e nos resultados obtidos no laboratório pode-se concluir que:

- ❖ No geral, os objectivos preconizados foram alcançados.

- ❖ Da análise dos resultados obtidos experimentalmente conclui-se que:
 1. A exactidão dos métodos FAAS, FC, XRF foi verificada através da análise do material de referência de calcário KH, que foi muito boa na determinação de Ca e Mg por FAAS, com valores de erro relativo de 0.94 e 0.14%, respectivamente e boa na determinação de Al e Fe, com o erro relativo de 7.05 e 9.68%, respectivamente. Para o método de FC, a exactidão foi melhor na determinação de K_2O , com um erro relativo de 5.08%, que na determinação de Na_2O em que o erro relativo foi de 9.26%. Para o método de XRF, a exactidão foi muito boa na determinação de Si, Ca, Mg, Al, Fe, Na e K com valores de erros relativos de 1.04, 0.23, 0.69, 0.41, 2.15, 2.78 e 2.91%, respectivamente.

 2. A precisão dos resultados obtidos com a gravimetria foi muito boa para PR e RI, com %RSD variando de 0.10 a 2.87% e boa para SO_3 e SiO_2 , com %RSD variando de 1.81 a 12.20%; com o FAAS foi muito boa para CaO e MgO, com %RSD variando de 0.00 a 4.76% e boa para Al_2O_3 e Fe_2O_3 com %RSD variando de 0.26 a 6.25%; com o FC foi muito boa, com %RSD variando de 0.00 a 3.95%, e com a XRF foi muito boa para SO_3 , Fe_2O_3 , CaO, Na_2O e K_2O com %RSD variando de 0.00 a 4.55% e boa para SiO_2 , Al_2O_3 e MgO com %RSD variando de 0.00 a 6.63%, nas amostras. No material de referência foi muito boa para o FAAS com %RSD variando de 0.14 a 0.98%, boa para o FC com %RSD variando de 5.10 a 10.20% e muito boa para XRF com %RSD variando de 0.03 a 2.42%.

 3. A determinação da concentração por FAAS do elemento Ca, mostrou valor acima de limite de quantificação, para todas as amostras; e a determinação da concentração por FAAS do elemento Fe mostrou valor acima de limite de quantificação, apenas para as

amostras M_3 e M_4 (tabela 28). A determinação da concentração por FC do elemento Na, mostrou valor acima de limite de quantificação, para todas as amostras.

- Os resultados obtidos experimentalmente por ambos os métodos são estatisticamente concordantes, segundo o teste-t emparelhado, isto é, podem-se determinar os elementos em estudo com qualquer um dos métodos usados.
- As amostras do distrito de Muanza do 1º grupo (M_1 , M_4 e M_5), apresentam teores para a maioria dos elementos em estudo dentro dos valores admissíveis, para ambos os fins segundo as normas (NP EN, ABNT), excepto os de RI amostras M_1 e M_5 , Al_2O_3 amostra M_4 , Fe_2O_3 amostra M_4 e K_2O amostras M_4 e M_5 , para produção da cal segundo as normas NP EN e ACI. Contrariamente, as amostras do distrito de Muanza do 2º grupo (M_2 e M_3), não apresentam teores admissíveis, para todos os elementos determinados, segundo as mesmas normas, excepto os de SO_3 , Na_2O e MgO para ambos os fins.
- Segundo os valores experimentais e em função da classificação geral dos calcários, pode-se concluir que as amostras do distrito de Muanza do 1º grupo são calcários calcíticos, porque apresentam teores de CaO que variam de 50.74 a 52.48% e teores muito baixos de MgO, que variam de 0.20 a 0.73%.
- De acordo com a mesma classificação, pode-se concluir que as amostras do distrito de Muanza do 2º grupo não são calcários, porque não reúnem as composições químicas necessárias e suficientes, nomeadamente quanto ao teor de CaO e MgO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. AGUIAR, A., GODINHO, M. C., DA COSTA, C. A. (2005). *Produção integrada (Agricultura e Ambiente)*, 1ª Edição SPI (Sociedade Portuguesa de Inovação), Porto, pág. 26-36. Disponível em: http://www2.spi.pt/agroambiente/docs/Manual_V.pdf, acessado no dia 26.01.2012 às 10h:58min.
- [2]. ALCARDE, J. C. (1992). *Correctivos de acidez dos solos, (Características e Interpretações Técnicas)*; ANDA; Boletim Técnico N°06, São Paulo-SP, pág. 1-9. Disponível em: <http://back-to-basics.net/efu/pdfs/pH.pdf>, acessado no dia 26.01.2012 às 12h: 40min.
- [3]. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2003). NBR 7175, *Cal hidratada para argamassas – requisitos*, Rio de Janeiro.
- [4]. CARTA GEOLÓGICA DE GORONGOSA. (2006). Folha n° 1834, à escala 1:250 000. GTK, Direcção Nacional de Geologia (DNG), Maputo, Moçambique.
- [5]. CARASEK, H., CASCUDO, O., SCARTEZINI, L. M. (2001). *Importância dos materiais na aderência dos revestimentos de argamassa*; In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, IV., Brasília. Anais, Brasília, Antac, 200, pág. 43-67.
- [6]. CAVELE, A. J. (2010). *Possibilidade de aplicação dos calcários dos Distritos de Magude e Inharrime na produção do cimento*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pág. 9-12.
- [7]. COUTINHO, J. S. (2002). *Materiais de construção 2 & 1ª parte – ligantes e caldas*, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, pág.160.
- [8]. CONJO, E. N. (2011). *Avaliação da possível utilização dos calcários dos Distritos de Homóine e Inharrime como ligante na construção*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pág. 1-5 e 27.

- [9]. DA COSTA, J. (1998). *Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico*, 9ª Edição; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pág.129-131.
- [10]. DA SILVA, L. P. G., DA SILVA, J. I. S., DE MELO, E. J., DA SILVA, E. E. P. (2009). *Potencial químico de neutralização do calcário em solos ácidos*, Enciclopédia Biosfera-Suplemento especial-Goiana-Brasil, 09-11 de Setembro de 2009, Vol.5, pág.2.
- [11]. GUIMARÃES, J. E. P.(2002). *A cal – fundamentos e aplicações na engenharia civil*, 2ª edição, São Paulo, (s/p).
- [12]. ISSUFO, Z. A. C. (2007). *Caracterização mineralógica e tecnológica de calcários e argilas do sul de Save*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pág. 58.
- [13]. JOHN, V. M. (2003). *Repensando o papel da cal hidratada nas argamassas*, In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, V. São Paulo. Anais, São Paulo: ANTAC, pág. 47-63.
- [14]. KORNDÖRFER, D. G. H. (2002). *Adubos e adubação*, Apostila, Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia, pág. 1-5. Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apstilas/Apostila%20-%20calcario%2002.pdf>, acessado aos 15.08.2011 às 12h: 30min.
- [15]. KIN, F. D. (1996). *Manual de estatística aplicada à química analítica*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pág.24-27 e 36-46.
- [16]. KIN, F. D. (2005). *Manual de química analítica para o curso de geologia*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pág.15 .
- [17]. LOPES, A. S., SILVA, M. C., GUILHERME, L. R. G. (1991). *Acidez do solo e calagem*, (L864a) 3ª edição, V série, (ANDA-Associação Nacional para Difusão de Adubos), São - Paulo

(SP); Boletim Técnico, Janeiro. Disponível em: http://www.anda.org.br/boletins/Boletim_01.pdf; acessado no dia 15.08.2011 às 2h: 30min.

[18]. MINISTÉRIO DA ADMINISTRAÇÃO ESTATAL, (2005). *Perfil do distrito de Muanza Província de Sofala*, Edição única, República de Moçambique, pág.1, 2, 3, 5, 6 e 28. Disponível em: <http://www.govnet.gov.mz/>, acessado aos 26.01.2012 às 09:33min.

[19]. MILLER, J. N., MILLER, J. C. (2000). *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*, 4ª edição, Pearson Educational Limited, England, pág.107-147, 263 e 266.

[20]. MUCHANGOS, A. C. (1999). *Moçambique, paisagens e regiões naturais*, Maputo, Tipografia Globo Lda, pág. 2-8.

[21]. 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, pág. 13 -22.

[22]. NAHASS, S., SEVERINO, J. (2003). *Calcário agrícola no Brasil*, Série Estudos & Documentos, Rio de Janeiro-SP, CETEM/MCT, pág. 9,14-25. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-55.pdf, acessado, no dia 26.01.2012 às 10h:20min.

[23]. NOTÍCIA EXPLICATIVA/GTK CONSORTIUM, (2006). Volume 2. Direcção Nacional de Geologia (DNG), Moçambique.

[24]. PACHECO, J. A. A. (2009). *Estratégias para sustentabilidade da flora bravia nas comunidades do Distrito de Muanza, Província de Sofala- Moçambique*, Faculdade de Ciências Sociais; Universidade Estadual do Ceará (UECE), Fortaleza, pág. 29, 41-43. Disponível em: http://www.uece.br/mag/dmdocuments/julio_pacheco_dissertacao.pdf; acessado aos 31.08.2011 às 12h:34min.

- [25]. PÉREZ, D. V. (s/d). *Química na Agricultura*, pág. 4 e 9. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/br/legalcode>, acessado no dia 27.01.2012, às 11h:23min.
- [26]. RAGO, F., CINCOTTO, M. A. (1999). *Influência do tipo da cal hidratada na reologia de pastas*, São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Boletim Técnico n° 233.
- [27]. Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos, (2005). Goiás, ISSN 1808-8597, v.1, n° 1, pág. 1-12.
- [28]. ROSA, M. C., NOGUEIRA, C. A. (2009). *Programa da garantia da qualidade aplicado à determinação de metais em lamas industriais*, Instituto Nacional de Engenharia Tecnológica e Inovação, Laboratório de Análises Ambientais de Controlo de Qualidade, Departamento de Materiais e Tecnologia de Produção, Lisboa, pág.16.
- [29]. (s/a), MANUAL DE CAPACITAÇÃO, (2005). *Correcção do solo*, Adapta Sertão-Tecnologias Sociais de Adaptação à mudança Climática, UNEP-Seed awards; pág. 2- 4,9. Disponível em: www.adaptasertao.net; acessado no dia 24.03.2012 às 11h:23min.
- [30]. SAMPAIO, A., ALMEIDA, S. (2005). *Dolomito e calcário*, Comissão técnica para elaboração do livro, Rio de Janeiro, pág. 330-331. Disponível em: www.cetem.gov.br/publicacao/CTS/CT005-132-00.pdf, acessado no dia 29.03.2012 às 15h:21min.
- [31]. SAMPAIO, A. J., DE ALMEIDA, S. L. M. (2008). *Rochas e Minerais industriais*, 2ª Edição, CETEM, Rio de Janeiro, pág. 364,369,374 - 390. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf>; acessado aos 16.08.2011 às 13h:52min.
- [32]. TOMÁS, M. R. (2007). *Cal e Calcário*, Dossiê Técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná, Setembro, pág. 3-18. Disponível em: <http://www.respostatecnicaorg.br.pdf>; acessado aos 16.08.2011 às 13h:30min.

ANEXOS

ANEXO A: Preparação das soluções operacionais

1. Solução de BaCl_2 a 10% (p/v)

Pesou-se 54.3219g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no papel de alumínio e transferiu-se para um copo de vidro de 250mL onde se dissolveu com água destilada. Transferiu-se quantitativamente para um balão de vidro de 500 mL e fez-se o volume com água destilada, ASTM, citado por [6] e [8].

2. LaCl_3 , 50g/L

Um litro desta solução foi preparado a partir da dissolução de aproximadamente 75.5933g de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com pequenas porções de HCl (1+1), e levou-se a um litro com água destilada.

Outro procedimento usado para a preparação desta solução a partir do óxido de lantânio (La_2O_3) 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 fez-se o volume com água destilada, ASTM, citado por [6] e [8].

3. BaCl_2 , 100g/L

Um litro desta solução foi preparado a partir da dissolução de cerca de 108.6871g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com água destilada, levando-se a 1 L com água destilada, ASTM, citado por [6] e [8].

4. 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, ASTM, citado por [6] e [8].

ANEXO B: Massas pesadas para ensaios químicos**1. Resultados das pesagens nas amostras**

Tabela B-1: Massas das amostras de Muanza para os ensaios químicos.

Amostras	PR(g)	RI(g)	SO ₃ (g)	SiO ₂ (g)	FAAS e FC (g)
M _{1a}	1.0002	0.5004	2.0000	0.1001	1.0000
M _{1b}	1.0004	0.5000	2.0001	0.1000	1.0001
M _{1c}	1.0005	0.5000	2.0001	0.1000	1.0000
M _{1e}	1.0007	0.5001	2.0002	---	---
M _{1f}	1.0002	0.5000	2.0000	---	---
M _{2a}	1.0003	0.5008	2.0000	0.1002	1.0001
M _{2b}	1.0000	0.5005	2.0001	0.1001	1.0002
M _{2c}	1.0000	0.5009	2.0001	0.1003	1.0000
M _{2e}	1.0006	0.5003	2.0002	---	---
M _{2f}	1.0002	0.5004	2.0000	---	---
M _{3a}	1.0007	0.5000	2.0002	0.1001	1.0001
M _{3b}	1.0008	0.5005	2.0002	0.1002	1.0000
M _{3c}	1.0009	0.5001	2.0001	0.1001	1.0001
M _{3e}	1.0005	0.5000	2.0002	---	---
M _{3f}	1.0005	0.5002	2.0002	---	---
M _{4a}	1.0002	0.5004	2.0002	0.1000	1.0000
M _{4b}	1.0003	0.5000	2.0001	0.1000	1.0002
M _{4c}	1.0004	0.5000	2.0001	0.1000	1.0000
M _{4e}	1.0001	0.5000	2.0000	---	---
M _{4f}	1.0002	0.5004	2.0003	---	---
M _{5a}	1.0000	0.5001	2.0001	0.1001	1.0001
M _{5b}	1.0006	0.5001	2.0003	0.1001	1.0002
M _{5c}	1.0001	0.5000	2.0002	0.1001	1.0002
M _{5e}	1.0005	0.5000	2.0002	---	---
M _{5f}	1.0000	0.5004	2.0002	---	---

a,b,c,e,f – réplicas de cada amostra; 1,2,3,4 e 5 – número de cada amostra

ANEXO C: Curvas de calibração e resultados experimentais das determinações**1. Resultados experimentais da determinação de CaO**

Tabela C-1: Preparação da curva de calibração de Ca

Soluções	Concentração (mg/L)	Média das absorvâncias*	%RSD
Branco	0.0	0.0072	3.33
Padrão1	2.0	0.0497	4.83
Padrão2	4.0	0.0958	2.50
Padrão3	8.0	0.1932	1.24
Padrão4	10.0	0.2386	1.01

*Média de duas leituras, Conc. – concentração; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo

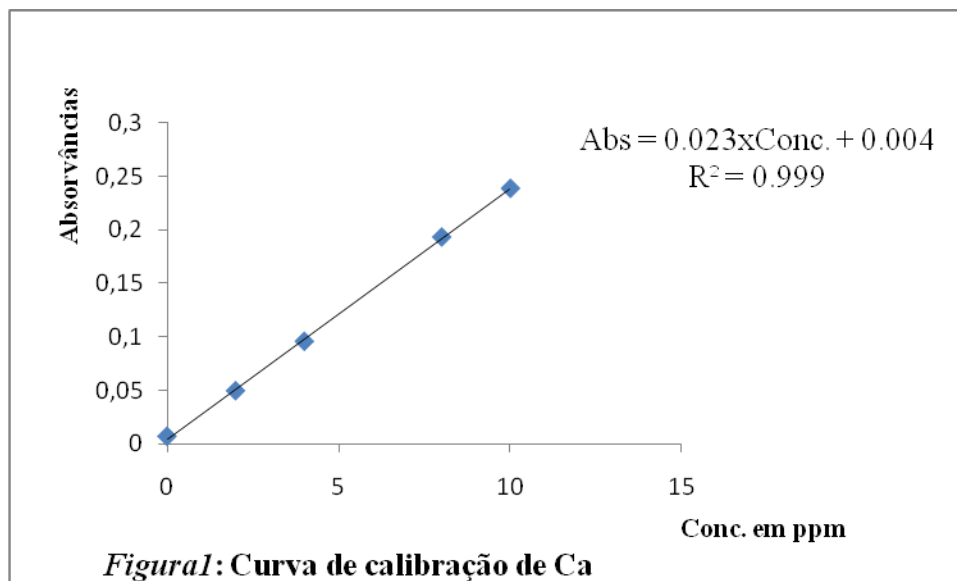


Tabela C-2: Valores experimentais de Ca nos calcários de Muanza

Amostras	V. tomado (mL)	F. diluição	C. lida (mg/L)	%RSD
M _{1a}	0.5	200	7.54	0.05
M _{1b}	0.5	200	7.49	0.03
M _{1c}	0.5	200	7.40	0.10
M _{2a}	5	20	4.68	0.11
M _{2b}	5	20	4.60	0.21
M _{2c}	5	20	4.57	0.77
M _{3a}	5	20	4.88	4.68
M _{3b}	5	20	4.82	1.85
M _{3c}	5	20	4.92	0.99
M _{4a}	0.5	200	7.39	0.13
M _{4b}	0.5	200	7.40	0.71
M _{4c}	0.5	200	7.39	0.15
M _{5a}	0.5	200	7.52	0.58
M _{5b}	0.5	200	7.55	0.57
M _{5c}	0.5	200	7.62	---

a,b,c – réplicas de cada amostra; V.tomado – volume tomado; F.diluição – factor de diluição; C. lida – Concentração lida no aparelho.

2. Resultados experimentais da determinação de MgO

Tabela C-3: Preparação da curva de calibração de Mg

Soluções	Concentração (mg/L)	Média das absorvâncias*	%RSD
Branco	0.00	0.0172	3.29
Padrão1	0.50	0.2113	0.33
Padrão2	1.00	0.4090	0.26
Padrão3	1.50	0.5302	0.07
Padrão4	2.00	0.6812	0.11
Padrão5	2.50	0.7938	0.08

*Média de duas leituras, Conc. – concentração; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo.

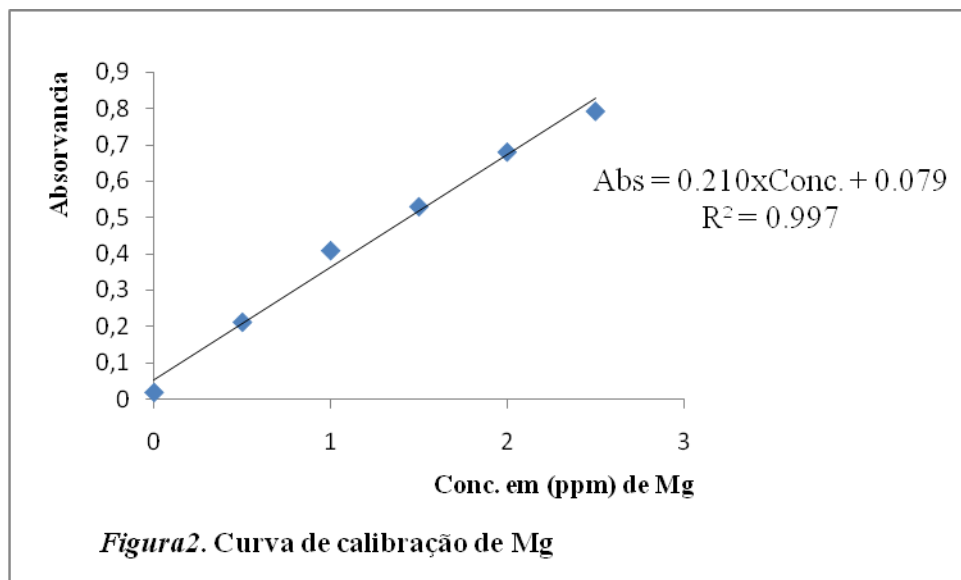


Tabela C-4: Valores experimentais de Mg nos calcários de Muanza

Amostras	V. tomado (mL)	F. diluição	C. lida (mg/L)	%RSD
M ₁ a	10	10	0.96	0.39
M ₁ b	10	10	1.01	0.32
M ₁ c	10	10	1.03	0.25
M ₂ a	10	10	<LD	0.00
M ₂ b	10	10	<LD	0.00
M ₂ c	10	10	<LD	0.00
M ₃ a	10	10	<LD	0.00
M ₃ b	10	10	<LD	0.00
M ₃ c	10	10	<LD	0.00
M ₄ a	10	10	0.84	0.21
M ₄ b	10	10	0.85	0.08
M ₄ c	10	10	0.81	0.35
M ₅ a	10	10	1.34	0.01
M ₅ b	10	10	1.39	0.01
M ₅ c	10	10	1.35	0.60

a,b,c – réplicas de cada amostra; V.tomado – volume tomado; F.diluição – factor de diluição; C. lida – concentração lida no aparelho.

3. Resultados experimentais da determinação de Fe_2O_3

Tabela C-5: Preparação da curva de calibração de Fe

Soluções	Concentração (mg/L)	Média das absorvâncias*	%RSD
Branco	0.00	0.0026	4.02
Padrão1	0.50	0.0084	5.93
Padrão2	1.00	0.0153	8.32
Padrão3	1.50	0.0220	5.14
Padrão4	2.00	0.0281	0.50
Padrão5	2.50	0.0330	4.94

*Média de três leituras; %RSD –Percentagem do desvio padrão relativo; Conc. – concentração.

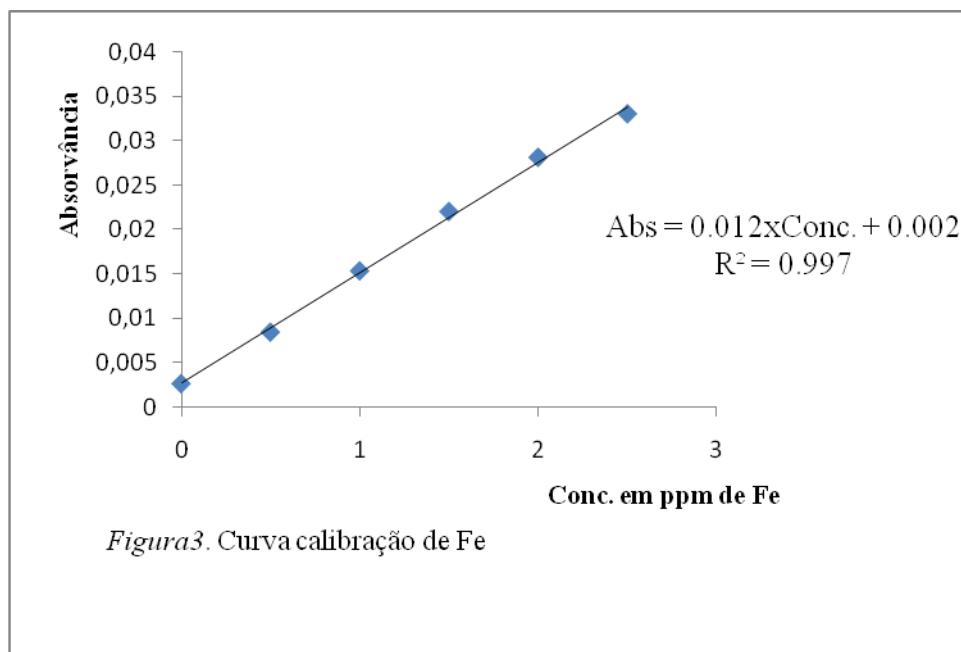


Tabela C-6: Valores experimentais de Fe nos calcários de Muanza

Amostras	V. tomado (mL)	F. diluição	C. lida (mg/L)	%RSD
M _{1a}	2	50	0.78	3.89
M _{1b}	2	50	0.74	10.25
M _{1c}	2	50	0.79	3.42
M _{2a}	1	100	0.89	6.84
M _{2b}	1	100	0.89	17.86
M _{2c}	1	100	0.89	4.34
M _{3a}	1	100	1.09	6.51
M _{3b}	1	100	1.08	2.57
M _{3c}	1	100	1.09	4.65
M _{4a}	10	10	2.02	4.76
M _{4b}	10	10	2.02	2.25
M _{4c}	10	10	1.99	3.00
M _{5a}	5	20	0.43	17.53
M _{5b}	5	20	0.44	18.51
M _{5c}	5	20	0.50	4.11

a,b,c – réplicas de cada amostra; V.tomado – volume tomado; F.diluição – factor de diluição; %RSD –Percentagem do desvio padrão relativo e C. lida – concentração lida no aparelho.

4. Resultados experimentais da determinação de Al₂O₃

Tabela C-7: Preparação da curva de calibração de Al

Soluções	Concentração (mg/L)	Média das absorvâncias*	%RSD
Branco	0.0	0.0106	4.00
Padrão1	5.0	0.0375	0.75
Padrão2	10.0	0.0740	0.00
Padrão3	20.0	0.1351	0.10
Padrão4	25.0	0.1666	0.04

*Média de três leituras; %RSD –Percentagem do desvio padrão relativo e Conc. – concentração.

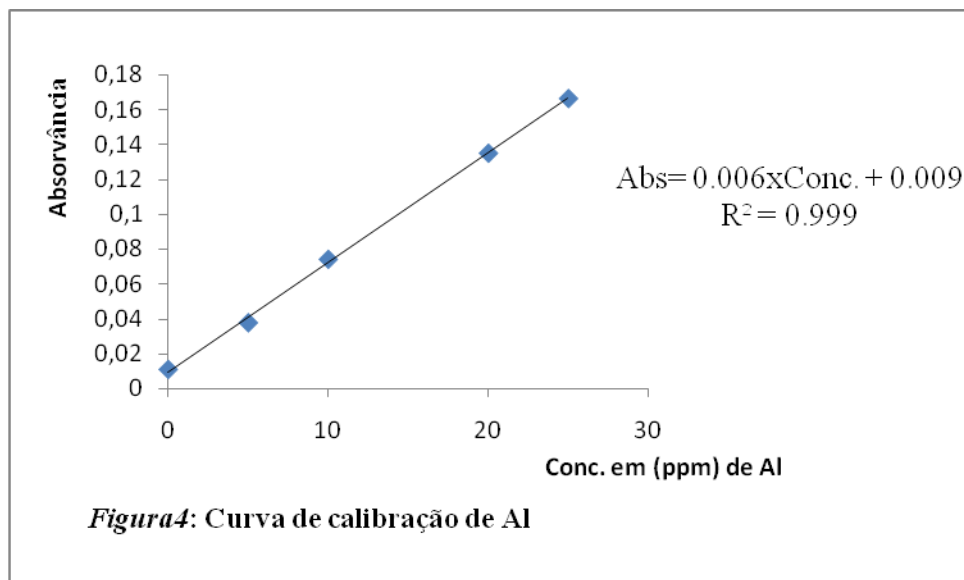


Tabela C-8: Valores experimentais de Al nos calcários de Muanza

Amostras	V. tomado (mL)	F. diluição	C. lida (mg/L)	%RSD
M _{1a}	250	1	10.93	0.76
M _{1b}	250	1	11.36	0.92
M _{1c}	250	1	11.39	1.92
M _{2a}	20	5	9.17	0.91
M _{2b}	20	5	8.30	1.76
M _{2c}	20	5	8.29	2.64
M _{3a}	20	5	7.65	1.09
M _{3b}	20	5	7.24	0.00
M _{3c}	20	5	7.64	1.19
M _{4a}	250	1	5.60	1.81
M _{4b}	250	1	5.28	5.33
M _{4c}	250	1	5.75	4.71
M _{5a}	250	1	10.07	2.50
M _{5b}	250	1	10.65	0.98
M _{5c}	250	1	10.38	3.11

a,b,c – réplicas de cada amostra; V.tomado – volume tomado; F.diluição – factor de diluição; %RSD – Percentagem do desvio padrão relativo e C. lida – concentração lida.

5. Resultados experimentais da determinação de Na₂O.

Tabela C-9: Preparação da curva de calibração de Na

Soluções	Concentração (mg/L)	Intensidade de emissão (IE)
Branco	0.0	0.0
Padrão1	5.0	6.0
Padrão2	10.0	10.0
Padrão3	15.0	15.0
Padrão4	20.0	19.0
Padrão5	25.0	25.0

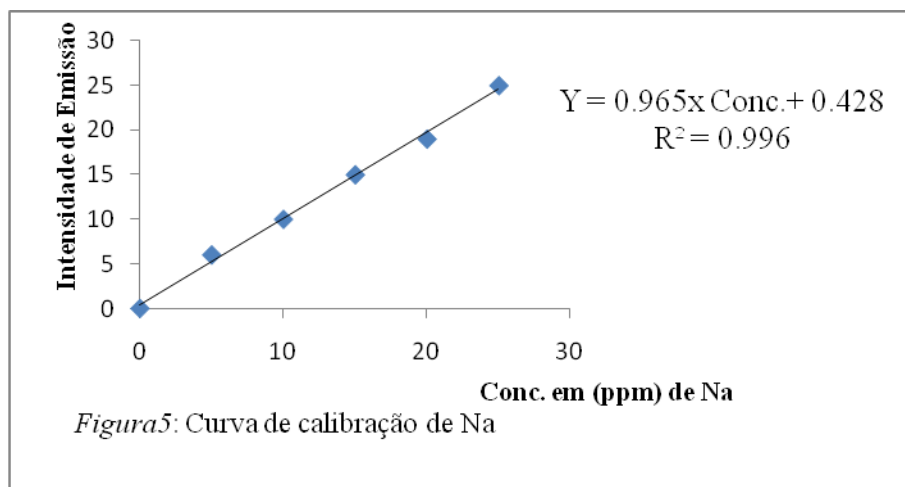


Tabela C-10: Valores experimentais de Na nos calcários de Muanza

Amostras	Réplicas (Intensidades de emissão)		
	Ma	Mb	Mc
M ₁	3.0	3.0	3.0
M ₂	2.0	<LD	<LD
M ₃	<LD	<LD	5.0
M ₄	3.0	3.0	3.0
M ₅	4.0	4.0	4.0

V. tomado – volume tomado e a,b,c – réplicas de cada amostra.

6. Resultados experimentais da determinação de K_2O

Tabela C-11: Preparação de curva de calibração de K

Soluções	Concentração (mg/L)	Intensidade de emissão (IE)
Branco	0.0	0.0
Padrão1	5.0	6.0
Padrão2	10.0	11.0
Padrão3	15.0	16.0
Padrão4	20.0	21.0
Padrão5	25.0	25.0

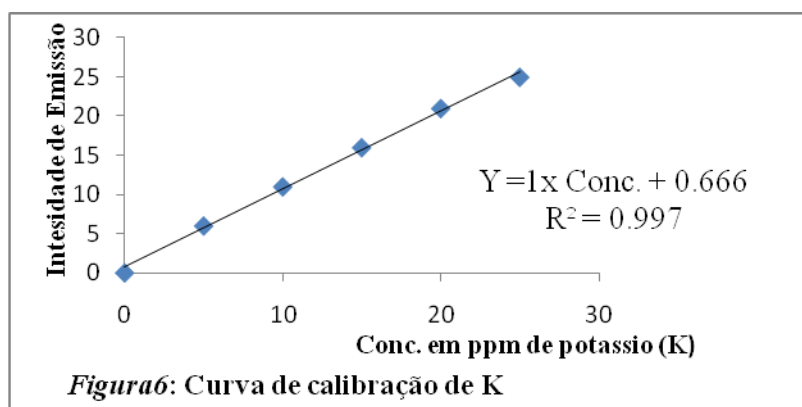


Tabela C-12: Valores experimentais de K nos calcários de Muanza

Amostras	Réplicas (Intensidades de emissão)		
	Ma	Mb	Mc
M ₁	3.0	2.0	2.0
M ₂	9.0	9.0	9.0
M ₃	12.0	13.0	15.0
M ₄	5.0	5.0	5.0
M ₅	3.0	3.0	3.0

V. tomado – volume tomado e a,b,c – réplicas de cada amostra

7. Valores experimentais das determinações no material de referência (MR) por FAAS e FC.

Tabela C-13: Valores experimentais das determinações no material de referência (MR)

MR	Ca	Mg	Fe	Al	Na	K
V. tomado	0.5	5	5	12.5	250	250
F. diluição	200	10	10	4	1	1
C. lida(mg/L)	6.76	1.80	2.84	11.77	1.40	6.0
C. lida(mg/L)	6.75	1.81	2.89	11.89	1.50	7.0
%RSD ₁	0.04	0.03	1.23	2.01	----	----

V. tomado – volume tomado; F.diluição – factor de diluição; %RSD –Percentagem do desvio padrão relativo; C. lida-Concentração lida no aparelho.

ANEXO D : Fórmulas usadas nos cálculos estatísticos**1. Média amostral**

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

onde:

X_i – teor de uma medição

n – número de replicas

2. Desvio padrão da amostra

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

3. Exactidão

Reflete 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 de uma medida [19].

4. Erro relativo (Er)

$$E_r = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (3)$$

onde:

E_r – Erro relativo

μ – Teor médio certificado do óxido no material de referência

5. Desvio padrão relativo (%RSD)

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

6. Desvio padrão absoluto

O cálculo do desvio padrão absoluto foi efectuado segundo a fórmula:

$$s = \bar{x} \times s_R \quad (5)$$

s_R é o desvio padrão resultante das duas réplicas e é calculado a partir do somatório dos quadrados dos valores de %RSD das duas réplicas.

$$s_R = \left[\left(\frac{\%RSD_2}{100} \right)^2 + \left(\frac{\%RSD_1}{100} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

onde:

%RSD₁ – percentagem do desvio padrão relativo da réplica 1

%RSD₂ – percentagem do desvio padrão relativo da réplica 2

7. 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 pela fórmula 7 [19].

$$LD = \frac{3s_{y/x}}{b} \quad \text{ou} \quad LD = y_B + 3s_B \quad (7)$$

onde:

$s_{y/x}$ – desvio padrão dos resíduos

b – declive.

8. 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 pela fórmula 8 [19].

$$LQ = \frac{10s_{y/x}}{b} \quad \text{ou} \quad LQ = y_B + 10s_B \quad (8)$$

9. Intervalo de confiança

Zona dentro da qual se pensa que o valor verdadeiro vai cair [15]. Todos os resultados apresentam-se com os seus respectivos intervalos de confiança determinados com base na fórmula 8.

$$\bar{x} \pm t \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

onde:

t – t de student que é um valor tabelado

10. Teste de Grubbs

Neste teste, compara-se o valor de G-calculado com o G-tabelado [19].

A hipótese nula diz:

H₀ : todas as amostras procedem da mesma população.

$$G_{(cal.)} = \frac{|\text{Valor duvidoso} - \bar{x}|}{s} \quad (10)$$

G_(cal.) = o valor de G-calculado

G_(tab.) = o valor de G-tabelado, p = 0.05.

n= número de réplicas em cada ensaio.

O valor duvidoso é rejeitado quando o valor de G-tabelado é menor que o valor de G-calculado.

A média e desvio padrão calculam-se com o valor duvidoso.