

Q. AN. 04



**UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE**



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E -TRAÇO, EM
MÁRMORES DE TETE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÓMICA ("AAS")**



Autor: Perengue, Gabriel Osvaldo

Maputo, Maio de 2008



**UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE**



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E -TRAÇO, EM
MÁRMORES DE TETE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÓMICA ("AAS")**



Autor: Perengue, Gabriel Osvaldo

Supervisora: Prof. Doutora Fung Dai Kin

Maputo, Maio de 2008

Dedicatória

à memória do meu pai...

“os que se enamoram da prática sem cuidar da ciência são como navegadores que entram no navio sem leme, nem bússola e que nunca têm a certeza para onde estão indo”

Leonardo Da Vinci (séc. XV e XVI)

Agradecimentos

Um trabalho de género nunca poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas e entidades, às quais não queria deixar de agradecer pela importância que assumiram no desenvolvimento do mesmo.

Começaria por agradecer sinceramente à minha supervisora Prof. Doutora Fung Dai Kin pelos constantes ensinamentos que me vem dando desde os tempos da “carteira”, a confiança que depositou neste trabalho e as sugestões que proferiu contribuindo para um direccionamento do estudo e para o seu enriquecimento.

Gostaria também de agradecer a toda a família Perengue, meus irmãos João, Prudêncio, Armandina, Arsénio, Alcinda e, em especial, à minha mãe Maria Isaias, pelo apoio constante que me proporcionaram desde o ingresso na Faculdade até a realização desta tese.

Ao Departamento de Geologia da UEM agradeço com uma palavra de destaque ao Prof. Doutor Daúd Jamal por me ter cedido as amostras, e pela abertura mostrada no apoio na realização deste trabalho, facultando o acesso a informações e meios indispensáveis à sua elaboração.

Aos estudantes Tarcísio e Juma do mesmo Departamento agradeço a preciosa ajuda que me deram relativamente aos aspectos ligados com a abordagem geológica da região de Chidué e M’panda Uncua –Tete e a constante amizade demonstrada.

À Direcção Nacional de Geologia por ter cedido o laboratório para moagem dos mármores e determinação dos “meus” metais por “XRF”.

Ao Laboratório de Engenharia de Moçambique deixo aqui uma palavra de grande apreço ao dr. Henrique Filimone e ao dr. Moisés Mabui por me terem possibilitado o acesso aos

laboratórios para o ataque das amostras e avançado com a determinação de alguns metais por "FAAS".

Um agradecimento especial ao dr. Paulino Muteto, à dr^a. Noor jehan Gulamussen e à dr^a. Eulália Uaila, pela simpatia e paciência com que conduziram o treinamento com os espectrofotômetros de absorção atômica com chama, forno de grafite e fotometria de chama respectivamente, e aos ensinamentos facultados durante o mesmo.

Gostaria também de agradecer ao dr. Sérgio Goenha, a sua amável disponibilidade para a troca de ideias e acesso à informação prática importante que me proporcionou sobre "FAAS" durante a minha estadia no LEM.

A todo o corpo docente do Departamento de Química da UEM, pelo apoio moral e científico dado durante todo o percurso estudantil até à efectivação deste trabalho.

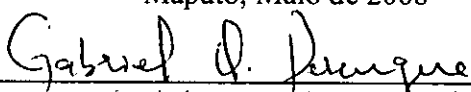
Aos meus colegas Euclides, Xavier, Savaio, Dondo, Júnior, Chimene, Bié, Hanry, Hipólito, Atalvino e Machava, amigos Armandina, Claudio e Gilberto, agradeço a amizade com que acompanharam o trabalho e a disponibilidade que tiveram na sua leitura, avançando com sugestões importantes para a sua melhoria.

Todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho e que não foram referidos, para eles deixo aqui também uma palavra de apreço e estima de igual intensidade.

Declaração sob palavra de honra

O presente trabalho foi elaborado pelo autor, com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do mesmo.

Maputo, Maio de 2008



(Gabriel Osvaldo Perengue)

Resumo

O estudo feito no presente trabalho enquadra-se no âmbito do projecto de mineralização de algumas regiões da província de Tete, coordenado pelo Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane em que se pretendeu conhecer os teores de vários metais em mármore de algumas regiões daquela província de interesse geoquímico.

Fez-se a determinação de elementos maiores Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti, e elementos- traço Cu, Pb, Rb, Sr e Zn em 16 amostras de mármore, provenientes das regiões de Chidúe e M'panda Uncua por espectrofotometria de absorção atómica ("AAS"), fotometria de chama (FC) e fluorescência de raios-X ("XRF").

A optimização das condições instrumentais e analíticas para as determinações feitas, com vista à validação dos métodos usados, foi efectuada através da análise do material de referência Limestone KH (Calcário), fornecido pela Direcção Nacional de Geologia (DNG). Verificou-se que, para a maior parte dos metais determinados, tanto a exactidão como a precisão dos resultados obtidos foi de muito boa a boa, com % de erros relativos e %RSD variando nos intervalos de 0,30 – 6,03% e de 0,07 – 10,3% respectivamente.

Fez-se também a comparação dos resultados encontrados por "AAS" e FC com os obtidos por "XRF", usando a regressão linear tendo-se concluído que, na sua maioria, não havia diferença significativa entre os métodos usados.

Tomando como base e comparando os teores dos metais encontrados e avaliados estatisticamente neste trabalho com os obtidos em mármore de outras regiões, quer nacionais quer internacionais, pode-se afirmar que os seus valores são próximos excepto para Mg cujo teor na maioria das amostras analisadas foi muito elevado aproximando-se por vezes do de Ca em algumas amostras, o que não é comum em relação ao teor daquele metal na maioria dos mármore já estudados.

A maior parte dos mármore já estudados apresentam teores de cerca de 1% de MgO e 35 – 50% de CaO, contra 5 – 20% de MgO e 26 – 50% de CaO encontrados neste trabalho.

Dedicatória.....	I
Agradecimentos.....	III
Declaração sob palavra de honra.....	V
Resumo.....	VI
Índice de conteúdos.....	VII
Lista de abreviaturas.....	X
Lista de tabelas.....	XI
Lista de figuras.....	XIII

Índice de conteúdos	Páginas
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJECTIVOS.....	3
3. METODOLOGIA DO TRABALHO.....	4
4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA REGIÃO DE TETE.....	5
4.1. Geologia da região de estudo.....	6
4.2. Membro de Mármore.....	8
5. CARACTERÍSTICAS DO MÁRMORE.....	8
5.1. Características estéticas.....	9
5.2. Características técnicas.....	10
6. GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO.....	11
6.1. Elementos-traço.....	11
6.2. Ocorrência dos elementos em estudo.....	12
7. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA.....	15
7.1. Mecanismo de absorção.....	15
7.2. Escolha do método chama ou forno de grafite.....	16
7.3. Atomização por chama.....	16
7.4. Atomização com forno de grafite.....	20
7.5. Interferências em "AAS".....	20

7.6. MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO.....	23
7.7. PARÂMETROS IMPORTANTES EM “FAAS”.....	24
8. FOTOMETRIA DE CHAMA.....	25
9. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
9.1. Equipamento, material e reagentes.....	25
9.2. Lavagem do material.....	27
9.3. Trabalho do campo.....	24
9.3.1. Metodologia.....	27
9.3.2. Locais de amostragem.....	28
9.4. Procedimentos laboratoriais.....	30
9.4.1. Teor dos elementos analisados no material de referência.....	30
9.4.2. Massas tomadas para dissolução do material de referência e das amostras.....	31
9.5. Determinações por “FAAS”.....	32
9.5.1. Preparação das soluções-padrão para “FAAS”.....	32
9.5.2. Procedimento para preparação das soluções de anti-interferente e tampão de ionização usadas nos padrões.....	36
9.6. Determinação de Cu por “GFAAS”.....	37
9.7. Determinação de K e Na por “FC”.....	39
10. OBTENÇÃO, APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	40
10.1. Cálculo do teor dos elementos maiores determinados.....	40
10.2. Cálculo do teor dos elementos -traço determinados.....	41
10.3. Tratamento estatístico dos resultados.....	41
10.4. Comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados no material de referência.....	43
11. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS POR “AAS”e FC COM OS OBTIDOS POR “XRF”.....	48
12. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	56
12.1. Alumínio.....	56
12.2. Ferro e Manganês.....	56
12.3. Cálcio e Magnésio.....	57

12.4. Titânio.....	58
12.5. Rubídio.....	58
12.6. Estrôncio.....	59
12.7. Cobre.....	59
12.8. Potássio.....	60
12.9. Sódio.....	61
13. CONCLUSÕES.....	62
14. RECOMENDAÇÕES.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	64

Anexos

Anexo I: Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.....	A-1
Anexo II: Dados estatísticos para a calibração dos elementos determinados.....	A-7
Anexo III: Teores dos óxidos dos elementos maiores determinados em mármore de algumas regiões de Moçambique e Europa.....	A-8

Lista de abreviaturas

- “%RSD”: Desvio padrão relativo percentual
- “AAS”: Espectrofotometria de absorção atômica
- “BG.”: Background
- DNG: Direcção Nacional de Geologia
- “FAAS”: Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama
- FC: Fotometria de chama
- “GPS”: Sistema global de localização
- “GFAAS”: Espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite
- “HFSE”: elementos de grande força de campo
- L_D: Limite de detecção
- LEM: Laboratório de Engenharia de Moçambique
- “LFSE”: Elementos de baixa força de campo
- “LILE”: Elementos de grande raio iónico
- ppb: partes por bilião
- ppm: partes por milhão
- TL: Trabalho de licenciatura
- UEM: Universidade Eduardo Mondlane
- “XRF”: Fluorescência de raios – X

Lista de tabelas	Páginas
Tabela 1: Tipos de óxidos e outras impurezas responsáveis pela coloração dos mármores.....	9
Tabela 2: Temperaturas das chamas.....	17
Tabela 3: Teor dos óxidos dos elementos maiores analisados no material de referência calcário KH com indicação dos Limites de confiança.....	30
Tabela 4.:Teor dos elementos- traço analisados no material de referência calcário KH com indicação dos Limites de confiança.....	30
Tabela 5: Massas tomadas no material de referência.....	31
Tabela 6: Massas tomadas em gramas das amostras analisadas.....	31
Tabela 7: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Al.....	33
Tabela 8: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Ca.....	33
Tabela 9: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Fe.....	34
Tabela 10: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Mg.....	34
Tabela 11: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Mn.....	34
Tabela 12: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Rb.....	35
Tabela 13: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Sr.....	35
Tabela 14: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Ti.....	35
Tabela 15: Condições instrumentais para a determinação de Al, Ca, Fe e Mg, Mn, Rb, Sr e Ti por "FAAS".....	37
Tabela 16: Condições instrumentais para a determinação de Cu por "GFAAS".....	38
Tabela 17: Condições operacionais no forno na determinação de Cu.....	38
Tabela 18: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de K.....	39
Tabela 19: Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Na.....	39
Tabela 20: Erros relativos e teores com intervalos de confiança dos elementos determinados por diferentes métodos, comparados com os teores recomendados.....	45
Tabela 21: Teores de Al, Ca, Fe e Mg em forma de óxidos, determinados por "FAAS" em 16 amostras de mármores das regiões de Chidué e M'panda Uncua – Tete.....	46

Tabela 22: Teores de Ti, Mn, K e Na em forma de óxidos determinados por "FAAS" em 16 amostras de mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua – Tete.....	46
Tabela 23: Teores de Cu, Sr e Rb determinados por "FAAS" em 16 amostras de mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua – Tete.....	47
Tabela 24: Erros relativos e teores com intervalos de confiança referentes aos elementos determinados por "XRF", comparados com os teores recomendados.....	48
Tabela 25: Teores de Al, Ca, Fe, Mg e Mn em forma de óxidos, determinados por "XRF" em mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua – Tete.....	49
Tabela 26: Teores de Ti, K e Na em forma de óxidos determinados por "XRF" em mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua - Tete.....	49
Tabela 27: Teores de Cu, Rb e Sr determinados por "XRF".....	50
Tabela 28: Teores de Si, P, Pb e Zn determinados por "XRF".....	50
Tabela 29: Dados estatísticos da regressão na comparação dos métodos para a determinação de Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, K, Na, Cu, Rb e Sr.....	51
Tabela 30: Limites de confiança de <i>a</i> e de <i>b</i> para cada elemento em estudo.....	52

Lista de figuras	Páginas
Fig. 1: Enquadramento Geológico da região de estudo	6
Fig. 2: Geologia da região de estudo.....	7
Fig. 3 Pontos de amostragem na zona A da região de M'panda Uncua.....	28
Fig. 4: Pontos de amostragem na zona B da região de M'panda Uncua.....	29
Fig. 5: Pontos de amostragem na região de Chíduè.....	29
Fig. 6: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Al.....	53
Fig. 7: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Fe.....	53
Fig. 8: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Ca.....	53
Fig. 9: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Mg.....	53
Fig. 10: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Mn.....	53
Fig. 11: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Ti.....	53
Fig. 12: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Na.....	54
Fig. 13: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de K.....	54
Fig. 14: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Sr.....	54
Fig. 15: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Cu.....	54
Fig. 16: Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Rb.....	54

1. INTRODUÇÃO

Embora muitos estudos já tenham sido conduzidos na identificação e quantificação dos elementos maiores, menores e -traço em rochas; ainda é de grande interesse geoquímico o desenvolvimento dos mesmos pois os resultados obtidos são usados quer como indicadores de mineralização na avaliação de anomalias geoquímicas quer para o aperfeiçoamento das técnicas e métodos de análise química. [33]

No geral a composição química dos mármores de Moçambique foi pouco estudada, em relação à doutros tipos de rochas. Contudo, alguns estudos mostram que estas rochas metamórficas possuem carácter principalmente básico, devido à sua composição mineral que é quase na sua totalidade calcítica e dolomítica (elevados teores de carbonatos de cálcio e magnésio) com características geoquímicas que se assemelham às das rochas vulcânicas associadas, sobretudo as de carácter químico semelhante, como é o caso dos anortositos, doleritos, gabros, noritos, piroxenitos, etc. [34]

Este trabalho surge como consequência da necessidade na apresentação dos resultados de uma análise química detalhada, dos teores de alguns metais de interesse geoquímico presentes nos mármores de Tete.

Para o efeito foram determinados alguns elementos maiores, menores e -traço em 16 amostras de mármores que ocorrem nas regiões de Chíduè e M'panda Uncua daquela província.

Estes resultados, para além dos motivos já realçados, são úteis para a investigação das características das fontes metálicas envolvidas na actividade metamórfica destas rochas.

Uma vez que os minerais são estáveis em campos definidos de pressão e temperatura, a identificação de minerais das rochas metamórficas permite reconhecer as condições físicas em que ocorreu o metamorfismo, para além de que o estudo das rochas metamórficas permite a identificação de grandes eventos geotectónicos ocorridos no passado, fundamentais para o entendimento da actual configuração dos continentes. [1], [9]

Rocha

Rocha é um agregado de um ou vários minerais, formando as grandes massas da crosta terrestre. Em certos casos a rocha pode ser formada por uma só espécie mineral, como é o caso do calcário, constituído unicamente por calcite ou micaxisto formado por mica ou quartzito, formado predominantemente por quartzo. Mas comumente as rochas são constituídas por mais de uma espécie mineral, algumas mais abundantes, chamadas de essenciais, outras em pequena proporção constituindo os minerais acessórios. [24]

As rochas são divididas em três grandes grupos: Ígneas ou Magmáticas, Sedimentares e Metamórficas.

A rocha envolvida neste estudo quanto à origem ou ao processo de formação é metamórfica.

- Rochas Metamórficas

Resultam da transformação, em estado sólido, de outras rochas pré-existentes (ígneas, sedimentar ou outra rocha metamórfica) em função da mudança das condições de temperatura e pressão do ambiente em que se encontram. Ex. Mármore, gnaisse, ardósia.

A ocorrência natural de metais em rochas depende, principalmente, do material de origem sobre o qual a rocha se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes da sua fase sólida. [4], [9]

Além da natureza do material de origem, outros factores como o teor e a composição da fracção em sílica, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas das rochas podem influenciar a sua concentração em metais. [4]

Os valores médios das concentrações dos metais em rochas no geral, são bastante heterogéneos. Essas variações decorrem principalmente da diversidade das rochas e dos diferentes métodos de extracção e análise utilizados.

2. OBJECTIVOS

Com o presente trabalho pretende-se alcançar os seguintes objectivos:

- ◆ Optimizar as condições analíticas e os parâmetros instrumentais para a determinação de Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Rb, Sr e Ti por "FAAS" usando como material de referência calcário
- ◆ Validar o método através da comparação dos resultados obtidos no material de referência com os valores certificados
- ◆ Determinar os elementos maiores Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, e elementos -traço Rb e Sr em mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua - Tete
- ◆ Apresentar os teores de Na e K determinados por FC e de Cu por "GFAAS" pelo laboratório de investigação de química analítica do Departamento de química da UEM
- ◆ Comparar os resultados obtidos nas amostras pelos diferentes métodos usados, com os resultados obtidos por "XRF" pela DNG
- ◆ Alargar o desenvolvimento da técnica de "FAAS" para determinação de metais em materiais geológicos, nomeadamente em mármore.

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

A metodologia obedecida foi:

Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha da informação relacionada com a composição e caracterização dos mármore, métodos de solubilização das amostras, estudo dos métodos de análise química para a determinação de elementos maiores e - traço em rochas. As várias fontes consultadas foram manuais de química analítica, de geologia e de geoquímica, trabalhos de licenciatura, artigos de revistas científicas, e Internet.

Cálculos preliminares

Os cálculos preliminares visam saber quais as massas do material de referência e das amostras a serem tomadas, bem como as concentrações dos elementos nas soluções finais das amostras tendo em conta as zonas de trabalho dos elementos a determinar. Ajudam também a tomar decisão na escolha do método analítico, com esta informação pode-se tomar como referência uma determinada massa num dado volume constante.

Parte experimental

A parte experimental obedeceu às seguintes etapas:

- Moagem das amostras e lavagem do material;
- Solubilização das amostras e do material de referência;
- Preparação das soluções-padrão e anti-interferentes;
- Optimização das condições analíticas e dos parâmetros instrumentais;
- Leitura das absorvâncias e concentrações das soluções amostra.

Tratamento dos resultados

No tratamento dos resultados obedeceu-se à seguinte sequência:

- Cálculos relacionados com diluição das soluções
- Cálculos dos teores dos elementos em estudo no material de referência e nas amostras;
- Cálculo de erros relativos e tratamento estatístico dos resultados;
- Comparação dos resultados obtidos por diferentes métodos usados;
- Discussão e interpretação dos resultados.

Elaboração do relatório

O relatório engloba a redacção de toda a informação obtida e procedimentos seguidos desde a aquisição, tratamento, solubilização, etc. das amostras até à apresentação dos resultados e o respectivo tratamento estatístico, respeitando o regulamento do trabalho de licenciatura vigente no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da UEM.

4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA REGIÃO DE TETE

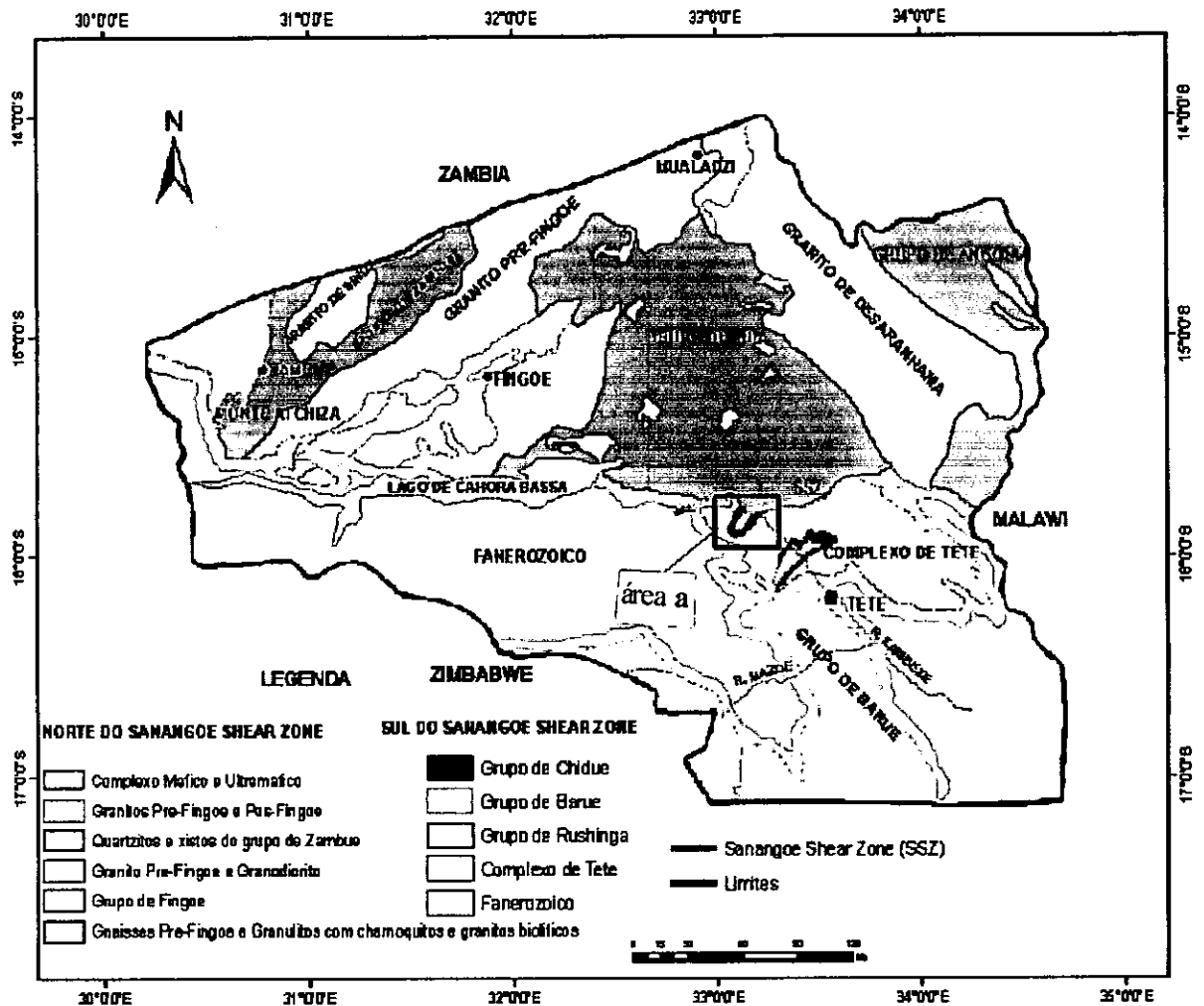
O complexo de Tete

A província de Tete é preenchida por rochas metamórficas do complexo Precâmbrico e intrusivas nomeadamente granitos e outras rochas ígneas, é também preenchida por rochas sedimentares Fanerozóicas no vale do Zambeze. Sendo assim, pode-se considerar que as formações geológicas que pertencem à zona de estudo localizada naquela província, podem se dividir em três unidades estratigráficas:

- Formações de idade Precâmblicas;
- Formações do Supergrupo de Karroo, de idade variando entre o Carbonífero Superior ao Jurássico;
- Formações Pós-Karroo, com idades variando do Jurássico ao Quaternário. [14]

4.1. Geologia da região de estudo

A área proposta para este estudo situa-se nos grupos de Bárue e de Chidue no lado sul do "Sanagoe Shear Zone" ("SSZ"). Estes dois grupos fazem parte dos conjuntos orogénicos moçambicanos de idades que variam de ± 1100 a 850 Ma. Esta área localizada na faixa norte do distrito de Changara é representada na sua maioria por rochas da idade Precâmbrica implantadas durante a orogenia Moçambicana (1100-850 Ma) como ilustra a figura 1.



área a: Zona de estudo

Fig.1. Enquadramento Geológico da região de estudo. [7]

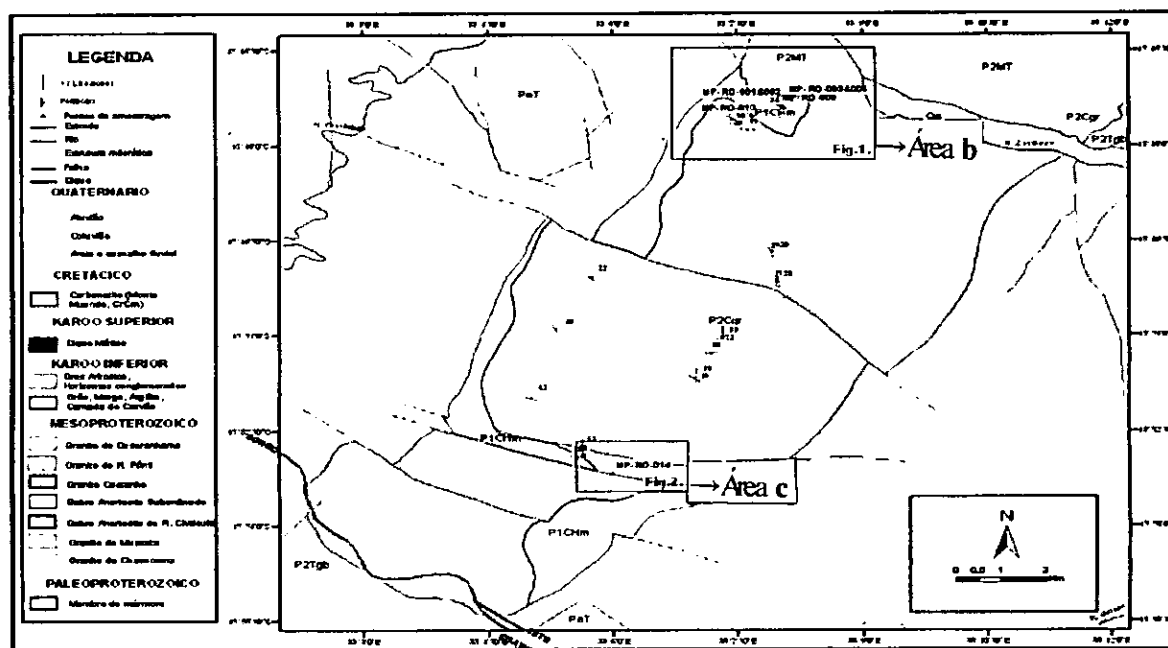
Grupo de Chidué

Os mármore, xistos, quartzitos impuros e os metassedimentos associados que formam afloramentos ao redor do complexo de Tete, uma zona que se estende de Massamba a Estima, são atribuídos ao grupo de Chidué.

No que toca às rochas do grupo de Chidué, a zona de estudo é composta por mármore (dolomíticos e calcários), de grão médio com magnetite disseminada ou segregada, malaquites, minerais sulfuréticos e mármore com bandas de xistos e anfibólitos. [14]

M'panda Uncua

A área de estudo localiza-se no noroeste de Moçambique, província de Tete ao Norte do distrito de Changara, entre os paralelos 15° 49' 12" e 15° 53' 30" de latitude sul e entre os meridianos 33° 03' 30" e 33° 11' 36" de longitude este; é limitada a oeste pelo Rio Chirodeze (distrito de Cahora Bassa), a norte pelo Rio Nhanconita e Mefinde (distrito de Changara) e a sul pelo Rio Zambeze (no limite entre o distrito de Chiúta e Changara) como indica a figura 2.



b & c: Áreas dos pontos de amostragem

Fig.2. Geologia da região em estudo [7]

4.2. Membro de Mármore

O membro de mármore refere-se ao cinturão formado por mármore na região em estudo. Os mármore são bandeados, de cor creme ou cinzenta, de grau médio com ou sem minerais calco-silicatados, variam desde mármore puros carbonatados, constituídos por um mosaico de grãos de calcite, sem brandeamento ou foliação até mármore impuros com minerais silicatados de grão médio, óxidos e alguns sulfuretos.

Os granitos de Mussata também afloram nesta área. São granitos porfíricos de grão médio, gnaisses ocelados, parcialmente milonítico a filonianos; possuem fenocristais de feldspato potássico e um conteúdo de biotite variado. As rochas intrusivas na zona de estudo estão representadas pelo Complexo de Tete. [7]

5. CARACTERÍSTICAS DO MÁRMORE

Mármore

A palavra mármore deriva etimologicamente do latim, mais propriamente do termo "marmor" que, por sua vez, resulta do grego "marmairein", que significa rocha de qualidade independente do seu tipo. [4]

De acordo com a definição petrográfica, e no seu sentido comercial estrito, o mármore é uma rocha metamórfica contendo mais de 50% de carbonatos (calcite e dolomite) formada por recristalização de uma rocha carbonatada normalmente calcários. [1]

O valor ornamental que qualquer rocha pode apresentar está directamente relacionado com as três características seguintes:

Estéticas: Determinam o valor comercial da rocha enquanto material ornamental.

Técnicas: Determinam o campo de aplicação do material bem como o seu modo de fixação.

Explorabilidade: Condicionam a exploração dos recursos minerais existentes.

5.1. Características estéticas

As características estéticas do mármore, bem como de outras rochas ornamentais, estão relacionadas com a interação das três componentes fundamentais: A cor, textura e granulometria. Estas características são as mais importantes para a valorização comercial das rochas.

Relativamente à cor, o mármore pode ter diversas origens, derivando na maior parte dos casos, da existência de impurezas sob forma de óxidos, na estrutura das rochas. Os tipos de óxidos e outros componentes presentes que assumem um papel importante na definição da cor do mármore são os que se apresentam na tabela 1.

Tabela 1. Tipos de óxidos e outras impurezas responsáveis pela coloração dos mármore. [16]

Tipos de óxidos e outras Impurezas	Cor do mármore
Hematite (Fe_2O)	Altas concentrações – mármore encarnados Baixas concentrações – mármore rosas
Limonite ($\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$)	Altas concentrações – mármore castanhos Baixas concentrações – mármore amarelos
Óxido de Manganês (MnO)	Mármore violetas
Pirrotite magnética (FeS) com $\text{Fe}_{(1-x)}$	Mármore cinzentos
Clorite e serpentina	Mármore verdes
Calcite e dolomite com impurezas	Mármore brancos

A cor azul que os mármore podem apresentar é devida à refração da luz nos cristais que os compõem.

A textura dos mármore está directamente ligada à distribuição espacial dos elementos que constituem a rocha.

O mármore é em regra de grão fino, por vezes com intercalações com bancadas de grão grosseiro.

5.2. Características técnicas

As características técnicas da rocha condicionam o tipo de uso a dar ao material bem como os meios de aplicação do mesmo. Estas características são as seguintes:

- *Petrografia* – define as características da gênese da rocha e dos minerais que a constituem, bem como as relações recíprocas entre eles na estrutura da rocha. Estas informações são de extrema utilidade na prevenção de alterações do material (variações de cor, alteração da resistência, etc.). Os dados petrográficos devem ser interpretados conjuntamente com a informação mineralógica e química disponível.
- *Composição mineralógica* – descreve o tipo e as características dos minerais que constituem a rocha. Permite avaliar o comportamento da rocha sobre determinadas condições, sendo indispensável para perceber e prever alterações estéticas (variações da cor, mancha, etc.).
- *Composição química* – define o tipo e o teor dos elementos químicos presentes na rocha. Fornece informações importantes relativamente à possibilidade de usar as rochas em determinadas condições ambientais (agentes meteóricos, poluição, excrementos de aves, etc.).
- *Propriedades físico-mecânicas* – para poder utilizar uma rocha em termos ornamentais, deve-se conhecer as suas propriedades físico-mecânicas (resistência à compressão, resistência à flexão, resistência ao impacto, resistência ao desgaste, porosidade, etc.) que dão indicações sobre a sua funcionalidade e durabilidade, bem como sobre a sua capacidade de poder ser utilizada em determinadas situações e com determinados modos de aplicação (com ancoragens cimento, cola, etc.) [1], [4], [16]

Em Moçambique, a mais espectacular formação de calcários cristalinos ocorre na região de Montepuez - Cabo Delgado, onde uma bancada com uma largura da ordem de grandeza dos 1500m se estende quase ininterruptamente por cerca de 25Km, prolongando-se até à região de Balama.

Destacam-se entre outras formações conhecidas as de Mazeze e Mesa também em Cabo Delgado pela sua situação geográfica, as de Meteme – Zambézia e Metola – Chimoio pela extensão dos afloramentos e a de Massanga – Tete pela presença de um mármore policromo com manchas esverdeadas. [2]

Os mármore têm um grande peso na economia mineira de Moçambique em virtude das suas enormes reservas, e por se tratar de uma rocha de grande valor industrial.

A grande aplicação destes mármore é como pedra ornamental em construção civil. São utilizados sob a forma de placas nos edifícios, tampos de mesa, estátuas, etc.

É conhecida também a sua aplicação na indústria de açúcar, na produção de carboneto de cálcio e acetileno, na extracção de urânio, na metalurgia como fluxo, etc. [1], [2]

6. GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO

6.1. Elementos-traço

Os elementos-traço, por serem escassos, não formam minerais próprios pois estão presentes a um nível <1%. Eles são frequentemente incorporados na estrutura dos minerais essenciais e acessórios em substituição dos elementos maiores.

Comparativamente aos elementos maiores, os elementos-traço são mais sensíveis às diferentes etapas dos processos petrogenéticos bem como às variações do ambiente geodinâmico, o que os torna indicadores geoquímicos fundamentais no estudo dos fenómenos magmáticos.

Na literatura pode ser encontrado outro critério para o limite do teor nos elementos-traço, como $< 0,01\%$, reservando-se a designação de elemento menor para teores entre 0,01 e 1%.

O comportamento dos elementos-traço durante o processo de fusão e cristalização pode ser descrito através de um parâmetro conhecido como coeficiente de partilha (K_D), definido pela razão entre as concentrações do elemento no mineral e no líquido com o qual está em equilíbrio.

De acordo com o K_D que apresentam, os elementos-traço são classificados como:

- Compatíveis (com $K_D > 1$): quando os elementos-traço são preferencialmente incorporados nas fases sólidas que coexistem com o líquido;
- Incompatíveis (com $K_D < 1$): quando os elementos-traço têm tendência a ficarem retidos no líquido.

Os elementos que mostram um carácter marcadamente compatível durante os processos de fusão mantélica fazem parte da primeira série de transição da tabela periódica, os incompatíveis são geralmente divididos em dois grupos de acordo com o seu potencial iónico (razão entre carga e raio iónico), elementos de baixa força de campo ("LFSE"), também conhecidos como elementos de grande raio iónico ("LILE"), e os elementos de grande força de campo ("HFSE"). [33], [34]

6.2. Ocorrência dos elementos em estudo

✓ Alumínio (Al)

O alumínio é encontrado na maior parte nos silicatos (micas, piroxenas, feldspatos e anfíbolos). No mármore, o alumínio é hospedado pelas micas, além de outros minerais. [17], [25]

✓ *Cálcio (Ca)*

O Ca ocorre sobretudo sob a forma de carbonatos, sulfatos, fluoretos, fosfatos, silicatos e boratos. Enquanto carbonato de cálcio, ocorre como mármore, giz, pedra de cal e calcite. [17], [25]

✓ *Chumbo (Pb)*

O chumbo encontra-se depositado em rochas sulfídricas e carbonatadas. É um elemento - traço comum na calcite. O Pb também ocorre como um constituinte essencial de alguns minérios de urânio. [25]

✓ *Cobre (Cu)*

O cobre encontra-se combinado com ferro, carbono e oxigênio, contudo, as rochas ultrabásicas contêm poucos ppm de Cu. Calcários, arenitos e outras rochas semelhantes contêm muito pouco cobre, mas os sedimentos argiláceos podem conter 40-50ppm de Cu. [17]

✓ *Estrôncio (Sr)*

O estrôncio encontra-se em minerais como a celestite (que contém SrSO_4) e a estroncianite (que contém SrCO_3), relativamente abundantes na crosta, sendo a celestite mais comum. A sua distribuição no mármore é até aqui desconhecida. [25]

✓ *Ferro (Fe)*

O Fe encontra-se em teores baixos no mármore e em sulfetos e como um substituinte para o magnésio nas anfíbulas, Minerais sulfídrico contendo Fe têm uma importância econômica considerável, estes minerais ocorrem em rochas ígneas e sedimentares e por estarem em pequenas quantidades, são dificilmente determinados; a mesma dificuldade é encontrada em material carbonáceo, particularmente em pedras de lama e argilas. [17], [25]

✓ *Fósforo (P)*

O fósforo ocorre em fosfatos de metais alcalino-terrosos encontrados em depósitos de rochas, como a clorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, a fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ou a vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. [25]

✓ *Magnésio (Mg)*

O magnésio é um componente essencial nos minerais carbonatados, as dunites por exemplo podem conter 30 a 40% de MgO. Ele é comum dentro do mármore na dolomite, nas anfíbolas, e em silicatos acessórios. [17], [25]

✓ *Manganês (Mn)*

O manganês é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e encontra-se largamente distribuído em solos, sedimentos, rochas, água e materiais biológicos. Junto com o ferro e o zinco, o manganês ocorre difundido em mármores. [25]

✓ *Potássio (K) e Sódio (Na)*

Ambos os elementos ocorrem como constituintes maiores na formação de muitas rochas ou minerais das rochas e são sempre determinados quando se pretende saber a composição química dessas rochas.

No mármore eles são hospedados na maior parte por feldspatos e por micas e pouca informação existe na sua distribuição. [17], [25]

✓ *Rubídio (Rb)*

Não existem minerais em que o rubídio seja o principal constituinte. Ele encontra-se em rochas comuns como granitos, basaltos e diversas argilas. [17], [25]

✓ *Silício (Si)*

Não ocorre livre na natureza, mas forma inúmeros minerais – os silicatos, que compõem cerca de 95% da crosta terrestre. Também se encontra sob forma de dióxido (SiO_2), chamado de sílica. [17]

✓ *Titânio (Ti)*

O titânio aparece em pequenas quantidades na maioria das rochas. No mármore o Ti foi pouco estudado; ele pode se hospedar nas micas ou nas piroxenas. A titanite é o seu principal afitrião no mármore. [17]

✓ *Zinco*

Os depósitos de zinco estão dispersos por todo o mundo, sendo muito vulgar encontrar depósitos massivos de zinco com bastante ferro misturado. Este minério é conhecido como marmatite. [25]

7. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrofotometria de absorção atômica (“AAS”) baseia-se na absorção da radiação eletromagnética nas zonas do visível e ultravioleta por átomos neutros do anólito no estado gasoso e fundamental.

7.1. Mecanismo de absorção

Uma fonte externa emite o espectro do elemento. O vapor de átomos no estado fundamental produzido pela chama ou forno de grafite absorve uma fração da radiação de uma determinada frequência do elemento em estudo.

A absorção da radiação luminosa depende da população de átomos no estado fundamental, a qual é proporcional à concentração da solução. Esta proporcionalidade é descrita pela lei de Lambert – Beer dada pela fórmula (1)

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = a.C.d \quad (1) \quad \text{onde: } A - \text{Absorvância}$$

I_0 – Intensidade da radiação incidente

I – Intensidade da radiação transmitida

a - Absorptividade

C – Concentração dos átomos gasosos

d – Comprimento da célula óptica (largura da chama em “FAAS” e comprimento do tubo de grafite em “GFAAS”). [15], [18], [20]

Em “AAS” o anólito é geralmente atomizado por chama, forno de grafite ou geração de hidretos.

7.2. Escolha do método chama ou forno de grafite

O método “FAAS” é usado quando o teor do elemento a determinar se encontra na ordem dos ppm ou em %. Quando o elemento a determinar aparece em quantidades reduzidas (na ordem dos ppb) é conveniente usar-se o método “GFAAS” que é mais sensível comparativamente com o de chama, para além de apresentar um baixo limite de detecção. [21], [30]

7.3. Atomização por chama

Tipos de chama usados em absorção atômica

Os tipos de chama mais frequentemente usados são ar – acetileno e óxido nitroso – acetileno.

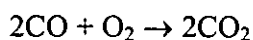
A chama óxido nitroso/acetileno é vantajosa para o caso de elementos que formam compostos refractários ou cuja volatilização é inibida por outras espécies presentes na amostra, e ainda de ultrapassar os problemas de formação de compostos moleculares muito estáveis, o que numa chama ar/acetileno não se consegue. [6], [18], [35]

A tabela 2 indica as zonas das temperaturas para os dois tipos de chama.

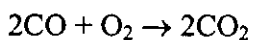
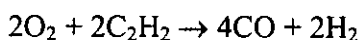
Tabela 2: Temperaturas das chamas [20]

Comburente	Gás Combustível	Gama de temperatura (°C)
Ar	Acetileno	2100 – 2400
Óxido nitroso	Acetileno	2650 – 3200

A reacção que ocorre na chama óxido nitroso/acetileno é a seguinte:



Para a chama ar/acetileno, a reacção principal em seguinte etapas:



Processo de atomização

Atomização é o mecanismo segundo o qual a amostra passa ao estado de vapor atómico.

No processo da produção de átomos livres há que considerar:

1. Nebulização
2. Evaporação da solução amostra na chama
3. Fusão e vaporização
4. Dissociação térmica
5. Ionização

Nebulização

O líquido é arrastado ao longo de um capilar, devido à diferença de pressão gerada pela corrente gasosa a alta velocidade. O aerossol final é constituído por gotículas de diferentes dimensões; as gotas de diâmetro superior a 20 μ m são rejeitadas e drenadas, as restantes misturam-se com os gases da chama. [20]

Evaporação da solução amostra na chama

A evaporação do solvente na chama é um processo rápido onde se obtêm partículas sólidas, cuja eficiência depende de 4 factores seguintes:

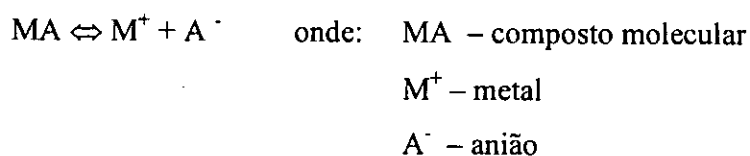
- a) Tamanho das gotas – evaporação rápida na presença de gotas pequenas e uniformes;
- b) Naturezas química do solvente – solventes voláteis evaporam mais rapidamente;
- c) Temperatura da chama – maior temperatura, maior velocidade de evaporação do solvente;
- d) Velocidade de aspiração da solução amostra – menor velocidade de aspiração da amostra, maior evaporação. [20]

Fusão e vaporização

Durante este processo, as propriedades químicas alteram-se devido à presença de elementos contaminantes e aos gases da chama, razão pela qual muitas interferências químicas ocorrem nesta fase. É tomada como exemplo a formação de compostos intermediários moleculares, como óxidos dificilmente dissociáveis. [5]

a) *Dissociação térmica*

Em absorção atômica com chama, o processo de dissociação pode ser representado pela reacção a seguir:

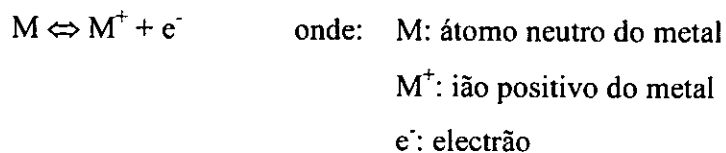


Entretanto, este equilíbrio da reacção pode ser afectado por 3 factores:

- b) O anião com o qual o átomo do metal está associado
- c) A temperatura da chama
- d) A composição dos produtos de combustão, reacções secundárias e ionização. [15], [20]

Ionização

Elementos que possuem um potencial de ionização baixo são susceptíveis de se ionizarem, pelo que se deve adicionar um elemento com baixo potencial de ionização (soluções de metais alcalinos), que servem como tampão de ionização deslocando o equilíbrio da reacção de ionização no sentido de átomos neutros. [5], [15]



É durante este processo de ionização que ocorrem interferências de ionização, que levam a uma diminuição de átomos que vão absorver a radiação, conseqüentemente menor absorvância, o que levará a uma determinação parcial do anólito.

7.4. Atomização com forno de grafite

Componentes para atomização

Um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por forno de grafite compreende os seguintes componentes para atomização:

Tubos de grafite

Existem dois tipos de tubo de grafite, um produzido por material espectralmente puro e de elevada densidade (tubo normal) e outro produzido pelo mesmo material mas coberto por uma camada fina de grafite pirolítica. [33]

Água de refrigeração

Serve para arrefecer o tubo até à temperatura ambiente e garante elevada eficiência das análises. A temperatura recomendada da água é de 20^o C com um fluxo de 2.5 litros por minuto permitindo que 20 segundos depois de uma análise se possa realizar outra. [33]

Gás inerte

- protege o tubo para não reagir devido ao contacto entre o tubo quente e o ar atmosférico;
- Retira do tubo o material da amostra volatilizado durante os estágios de secagem, calcinação e limpeza. [20], [33]

7.5. Interferências em "AAS"

Interferência é qualquer efeito que altera o sinal do anólito.

As interferências observadas em "AAS" são de natureza espectral, químicas, físicas, e de ionização.

Interferências espectrais

Referem-se à sobreposição do sinal do anólito com outros sinais devido a outros elementos ou moléculas na amostra ou com sinais causados pela chama.

Estas interferências podem ser eliminadas ou minimizadas usando o corrector do “background” de deutério (D₂) ou Zeeman. [5], [20]

O corrector de D₂ subtrai a absorvância devida ao background da absorvância total que inclui o sinal do anólito e do background.

O sistema de correcção Zeeman usa um campo magnético para separar os picos de absorção. Em geral as interferências espectrais podem ser evitadas pelo uso de comprimentos de onda alternativos.

Interferências químicas

Este tipo de interferência é causado por qualquer componente da amostra que impede a atomização completa do anólito quer pela formação de compostos refractários quer por dissociação incompleta.

Isto deve-se ao facto de haver:

- Formação de compostos voláteis do anólito, perdendo-se o elemento em determinação a temperaturas relativamente baixas durante os estágios de secagem e de calcinação sem atingir a atomização;
- Conversão total da amostra em átomos, causada pela dificuldade de fundir e vaporizar o sal;

Estas interferências eliminam-se pela adição dum agente de libertação em “FAAS” que pode ser o cloreto de lantânio ou estrôncio ou pelo uso de modificadores de matriz em “GFAAS” tais como paládio, hidrogenofosfato de amónio ou nitrato de níquel, ácido

ascórbico, ácido oxálico e nitrato de amónio, que vão reagir com o (s) interferente (s) libertando assim o anólito. [20], [22], [33]

- Formação de óxidos refractários de Ti e Al ou pela formação de compostos estáveis, tais como carbetos;

Quando a causa é esta as interferências podem ser eliminadas pelo uso de chama com temperaturas mais elevadas (chama óxido nitroso – acetileno) em “FAAS” ou elevando a temperatura de atomização ou ainda usando o tubo de grafite com camada pirolítica, o qual irá minimizar a formação de carbetos em “GFAAS”. [6], [22], [36]

Interferências físicas da matriz

Devem-se a factores de ordem física como a viscosidade, a tensão superficial, a densidade ou volatilidade do solvente e dos reagentes usados na preparação das soluções.

Estas interferências podem ser moderadas diluindo as soluções ou tentando igualar as composições globais das soluções, através do método de adição-padrão, podem também ser eliminadas usando tubo de grafite com camada pirolítica.

Interferências de ionização

Este tipo de interferência surge normalmente na análise de elementos alcalinos a temperaturas relativamente baixas e de outros a temperaturas mais elevadas em que se dá a ionização dum dada quantidade dos átomos do anólito na chama devido aos baixos potenciais de ionização que estes apresentam relativamente à temperatura a que estão sujeitos.

Para evitar estas interferências adiciona-se á solução amostra e aos padrões um supressor de ionização que deve ser uma substância facilmente ionizável em relação ao elemento em estudo. Normalmente tem se usado metais alcalinos.

Também se contornam baixando a temperatura da chama embora se corra o risco de aumentar as interferências químicas. [5], [6]

7.6. Métodos de calibração

Os métodos de calibração mais usados em "AAS" são:

- Método de calibração normal;
- Método de adição padrão.

Método de calibração normal

Nesta técnica calibra-se o instrumento usando uma série de soluções de concentração conhecida do elemento a determinar depois de acertar o zero do instrumento com o branco (para avaliar o nível de contaminação dos reagentes). Após a calibração lê-se as amostras interpolando-se o resultado na curva de calibração. [15], [22]

Método de adição padrão

No método de adição-padrão prepara-se uma série de soluções do seguinte modo:

- Toma-se um certo número de balões volumétricos (p.ex.4) com a mesma capacidade;
- Pipeta-se o mesmo volume da solução-amostra para cada um dos balões excepto para um;
- Adiciona-se em diferentes quantidades uma solução-padrão do anólito. As soluções assim preparadas são diluídas ao mesmo volume final.

Faz-se a calibração do zero do instrumento com o branco e realiza-se a leitura das soluções por ordem crescente das adições do anólito e, a seguir, traça-se a curva de calibração.

A concentração do elemento a determinar é dada pelo valor absoluto da intersecção da recta com o eixo das abcissas. [5], [15], [20]

7.7. Parâmetros importantes em "FAAS"

— Sensibilidade

Sensibilidade é a concentração do elemento que dá um sinal de absorção de 1%, ou um valor de absorvância de 0.0044. é um parâmetro típico de "FAAS".

A sensibilidade de um elemento determina-se pela fórmula (2). [19]

$$S = \frac{dA}{dC} (\text{ppm} / 1\% \text{ Absorvancia}) \quad (2) \quad \text{onde: } dA: \text{variação da absorvância}$$

dC: variação da concentração

— Limite de detecção

Limite de detecção é a quantidade mínima do anólito que pode ser detectada através de um sinal do instrumento significativamente maior que o do branco. Também pode ser descrito estatisticamente como a concentração do anólito que dá um sinal igual ao do branco acrescido de 3 desvios-padrão do branco e é determinado pela fórmula (3). [26]

$$L_D = \frac{3 s_{y/x}}{b} \quad (3) \quad \text{onde: } L_D: \text{limite de detecção}$$

$s_{y/x}$: desvio padrão do resíduo na recta de calibração

b: declive da linha de regressão correspondente à recta de calibração

8. FOTOMETRIA DE CHAMA

Este método baseia-se na emissão da radiação por átomos do anólito, quando estes regressam ao estado fundamental após terem sido excitados à temperatura de uma chama.

A radiação emitida de um comprimento de onda discreto situa-se na zona do visível e é proporcional ao número de átomos presentes na chama e, portanto, na solução-amostra.

A solução contendo o anólito é aspirada através de um capilar, por sucção provocada por ar comprimido, até ao atomizador onde é produzida a chama.

A radiação da chama passa através de um filtro óptico que isola a linha de emissão do anólito que é detectada por uma fotocélula.

A concentração do anólito é normalmente obtida através de uma curva de calibração

O sinal lido no instrumento, é relacionado com a intensidade de emissão da radiação característica do anólito e é representado em função das concentrações dos padrões. [20]

9. PARTE EXPERIMENTAL

9.1. Equipamento, material e reagentes

Equipamento

- ◆ Espectrofotómetro de absorção atómica Varian, Modelo Spectra AA 200; Plus, atomização por chama;
- ◆ Espectrofotómetro de absorção atómica Shimadzu, modelo AA – 6800, atomização por chama;
- ◆ Espectrofotómetro de fluorescência de raios – X, modelo Xepos;
- ◆ Espectrofotómetro de absorção atómica por forno de grafite Varian-Techtron, Modelo Spectra AA 20, Plus, Forno de grafite GTA 96;
- ◆ Fotómetro de chama Sherwood, modelo 410;
- ◆ Balanças analíticas (Mettler AE 200 e AC 100 com e: 0.0001 g);
- ◆ Estufa;

- ◆ Placa de aquecimento;
- ◆ Banho de areia;
- ◆ Britadeira e Moinho Dickie e Stocker, modelo TS – 250.

Material

- ◆ Balões volumétricos de vidro e de polietileno;
- ◆ Cadinhos de teflon;
- ◆ Copos de precipitação;
- ◆ Frascos de polietileno;
- ◆ Provetas de plástico e de vidro;
- ◆ Pipetas e micropipetas;
- ◆ Varetas de plástico e de vidro;
- ◆ Luvas;
- ◆ Papel de alumínio;
- ◆ Sacos plásticos.

Reagentes

- ◆ HNO₃ 55% AAR da SMM chemicals;
- ◆ HClO₄ 70% AAR da SMM chemicals;
- ◆ HF 40% AAR da SMM chemicals;
- ◆ HCl 32% “chemically pure reagent” da SMM chemicals;
- ◆ Soluções - padrão de 1000 µg/mL (ppm) em Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Rb, Sr e Ti em 1N de HNO₃ da SMM Chemicals Instruments (PTY) LTD;
- ◆ Soluções-padrão de 1000 µg/mL (ppm) em K e Na para fotometria de chama;
- ◆ Óxido de lantânio Analar da HOPKIN & WILLIAMS LTD;
- ◆ Cloreto de potássio AAR da SMM chemicals;
- ◆ Água desionizada e destilada.

9.2. Lavagem do material

Todo o material foi lavado em cinco estágios que se apresentam a seguir.

1. Com água da torneira e detergente;
2. Com água destilada;
3. Mergulhado em HCl a 20% durante dois dias e depois lavado com água destilada;
4. Mergulhado em HNO₃ a 20% durante dois dias e depois lavado com água destilada;
5. Mergulhado em água desionizada, e guardado em sacos plásticos para evitar contaminações ambientais, sendo previamente seco a 50^o C.

9.3. Trabalho do campo

9.3.1. Metodologia

O trabalho de campo realizou-se de 30 de Janeiro a 02 de Fevereiro de 2007, uma época chuvosa, por uma equipe de um (1) geólogo da DNG, dois (2) docentes especialistas e dois estudantes do Departamento de Geologia-UEM, auxiliado por um técnico e alguns residentes como guias de campo.

Foi basicamente feito o mapeamento geológico-estrutural nos embasamentos cristalinos de Chidúè e de M'panda Uncua (área de estudo) e foi usada uma escala de 1:50 000 e 1:250 000. O trabalho realizado incluiu a descrição de litotipos, levantamento de algumas estruturas planares (foliações, dobras, falhas e fracturas), levantamento de estruturas lineares (lineações de estriamento e mineral) e amostragem numa malha de observação que parte de 100-500 metros com alargamento da malha na zona deslocada até 1-1,5 quilómetros, entre os perfis já traçados pela equipe de trabalho da brigada.

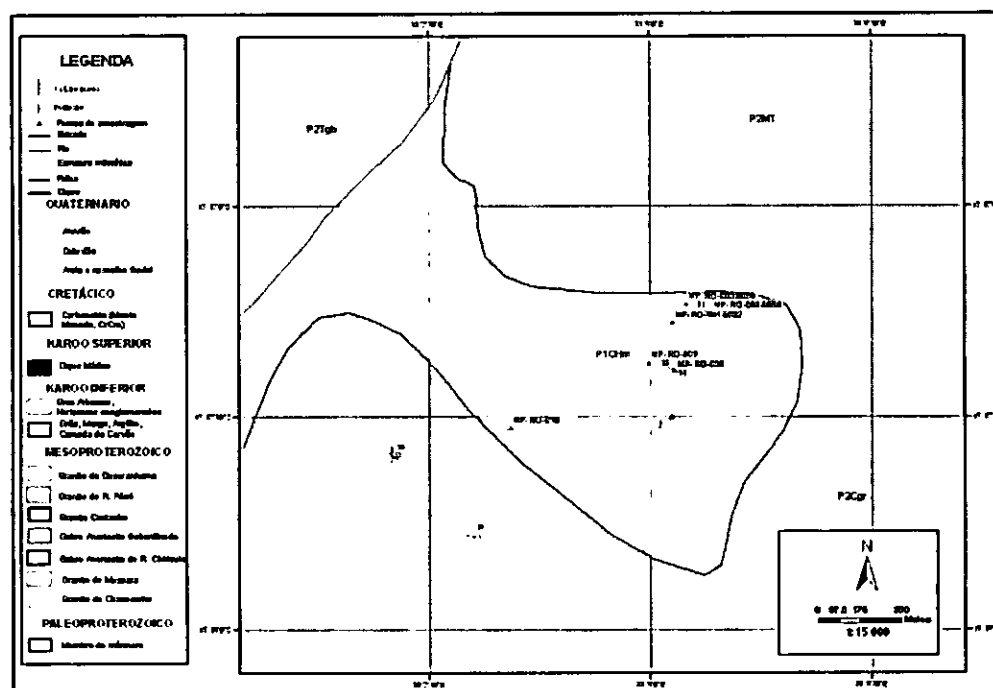
As leituras das posições, isto é para a localização de campo e leitura das coordenadas do sítio por amostrar foi usado um GPS, de marca Garmin 45XL; e para a medição das estruturas foi usada uma bússola de marca Brunton "CO Riverton, Wyoming USA".

Também foi usada uma caderneta de campo, lápis, borracha, lupa de bolso, caneta magnética e martelo de geólogo.

Para a preparação de mapas foram usados os seguintes programas informáticos Excel para o processamento de dados, tabelas e certos gráficos: MapInf, ArcView, ArcGis, Geosoft e ArcMap 9 (9.1&9.2); [7]

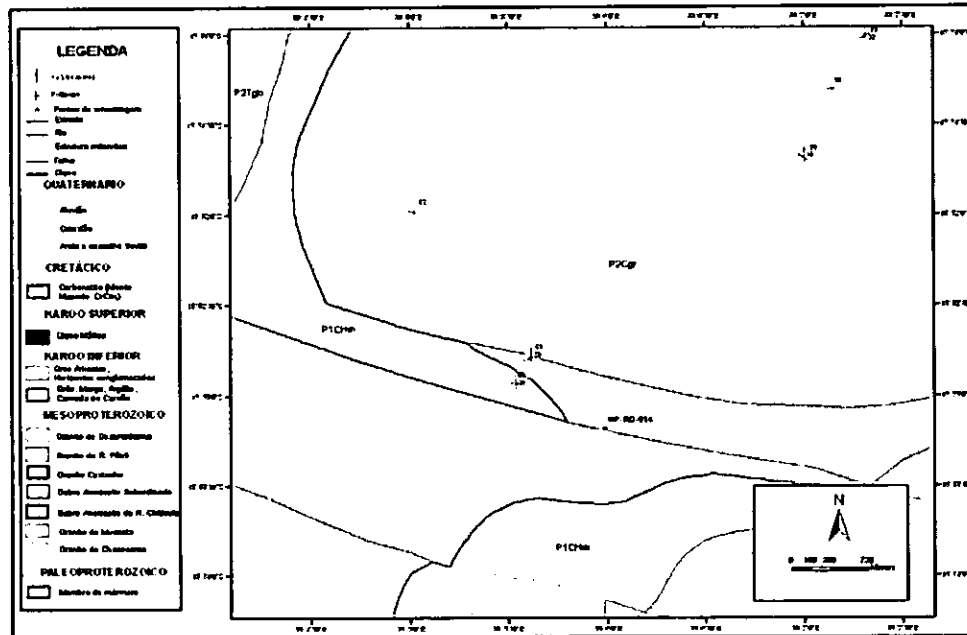
9.3.2. Locais de amostragem

Os pontos de amostragem em estudo na região de M'panda Uncua estão presentes nas zonas A e B como indicam as figuras 3 e 4.



Zona A

Fig.3 Pontos de amostragem na zona A da região de M'panda Uncua. [7]



Zona B

Fig.4 Pontos de amostragem na zona B da região de M'panda Uncua. [7]

Os pontos de amostragem na região de Chidué estão presentes na figura 5.

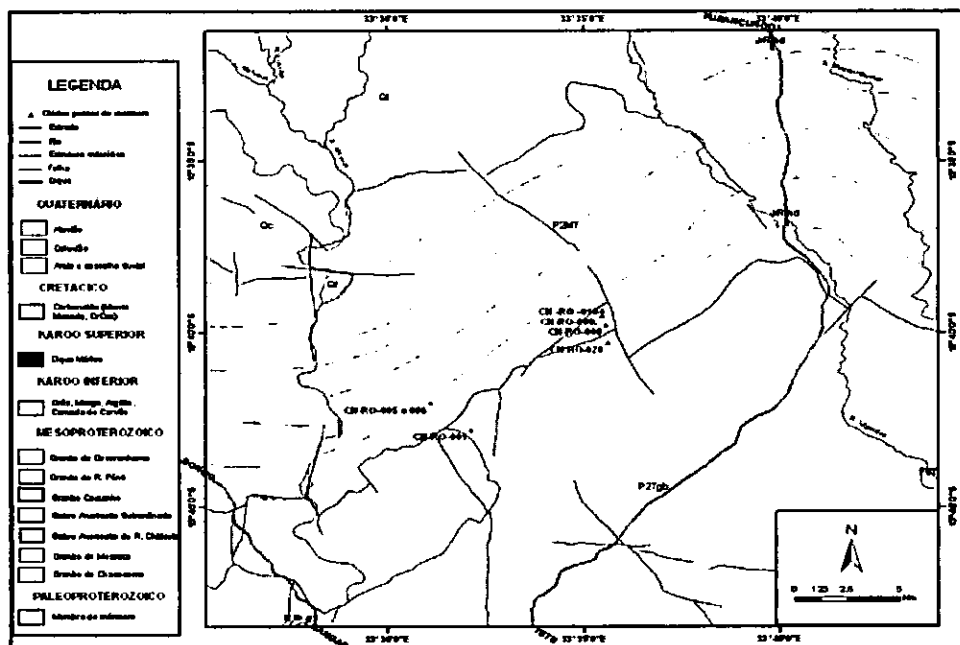


Fig.5. Pontos de amostragem na região de Chidué. [7]

9.4. Procedimentos laboratoriais

As amostras depois de recebidas do Departamento de Geologia –UEM foram levadas aos laboratórios da DNG onde foram britadas e posteriormente, moídas em fracção fina de 200Mesh correspondentes a 74µm de granulometria, em seguida foram empacotadas em frascos de vidros apropriados para guardar amostras sólidas e por fim levadas ao Departamento de Química da UEM onde foram atacadas e feitas as determinações desejadas.

9.4.1. Teor dos elementos analisados no material de referência

A otimização das condições analíticas e parâmetros instrumentais neste trabalho foi feita usando o material de referência “Limestone” KH, que é um calcário fornecido pela DNG, proveniente do Instituto de Geologia de Berlim, cuja composição química, referente aos elementos determinados, incluindo os respectivos limites de confiança estão indicados nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Teor dos óxidos dos elementos maiores analisados no material de referência calcários KH com indicação dos limites de confiança.

Óxido	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂
Teor (%p/p)	2.41 ± 0.08	47.79 ± 0.12	20.93 ± 0.03	0.413 ± 0.021	8.61 ± 0.07
Óxido	MgO	MnO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Teor (%p/p)	0.723 ± 0.050	0.087 ± 0.004	0.108 ± 0.018	0.134 ± 0.007	0.121 ± 0.006

Tabela 4. Teor dos elementos-traço analisados no material de referência calcário KH com indicação dos limites de confiança.

Elemento	Cu	Pb	Rb	Sr	Zn
Teor (µg/g)	9.3 ± 2.2	8.2 ± 3.0	29.3 ± 9.0	488 ± 54.0	–

9.4.2. Massas tomadas para a dissolução do material de referência e das amostras

As tabelas 5 e 6 mostram as massas (em gramas) tomadas para a dissolução dos materiais de referência e das amostras em duplicado.

Tabela 5. Massas tomadas do material de referência.

Material de referência	Massa ₁ (g)	Massa ₂ (g)
Calcário KH	0.5009	0.5010

Tabela 6. Massas tomadas em gramas das amostras analisadas.

Amostras	CH-RO-001	CH-RO-005	CH-RO-006	CH-RO-008
Massa ₁	0.5018	0.5008	0.5006	0.5008
Massa ₂	0.5004	0.5038	0.5010	0.5037
Amostras	CH-RO-009	CH-RO-010	MP-RO-001	MP-RO-002
Massa ₁	0.5009	0.5043	0.5003	0.5041
Massa ₂	0.5015	0.5040	0.5020	0.5012
Amostras	MP-RO-003	MP-RO-004	MP-RO-006	MP-RO-007
Massa ₁	0.5003	0.5047	0.5033	0.5012
Massa ₂	0.5005	0.5007	0.5006	0.5012
Amostras	MP-RO-008	MP-RO-010	MP-RO-014	MP-RO-017
Massa ₁	0.5043	0.5009	0.5042	0.5010
Massa ₂	0.5045	0.5006	0.5001	0.5023

RO – Rocha, CH – Chidué, MP– M'panda Uncua, 1 e 2: réplicas

Dissolução das amostras e material de referência calcário KH

A solubilização do material de referência e das amostras obedeceu aos seguintes procedimentos:

Pesou-se rigorosamente cerca de 0.5 g de cada uma das amostras em papel de alumínio, transferiu-se para um cadinho de teflon e depois humedeceu-se com algumas gotas de água desionizada.

À amostra humedecida foram adicionados 5.0 mL da mistura ácida H₂O : HNO₃ : HClO₄ concentrados na proporção de 0.5 : 1 : 2 respectivamente e agitou-se bem a mistura.

Em seguida adicionou-se 7.0 mL de HF concentrado e evaporou-se até à secura (até cessar a libertação dos vapores brancos dos ácidos) num banho de areia no nicho, para eliminar a sílica na forma de SiF₄ durante o processo de evaporação segundo ilustra a reacção a seguir.



O resíduo depois de arrefecido foi dissolvido em 1.0 mL de HNO₃ concentrado e transferido quantitativamente para balões volumétricos de 100mL no qual se fez o volume das soluções — amostra e do material de referência. com água desionizada

O teor total de sólidos é de cerca de 0.5% (p/v) e a solução final é de 1.0% em HNO₃.

O método de solubilização adoptado foi eficaz para a maioria das amostras em apenas uma evaporação excepto para o material de referência e amostras CH-RO-006 e MP-RO-017 em que foi necessária uma 2ª evaporação usando as quantidades dos ácidos reduzidas a metade.

9.5. Determinações por “FAAS”

9.5.1. Preparação das soluções – padrão para “FAAS”

Os elementos Al, Ca, Fe, Mg, Mn Ti, Rb e Sr foram determinados por “FAAS” e as suas soluções-padrão foram preparadas a partir das soluções stock de 1000 µg/mL (ppm).

Os padrões de Al foram preparados partindo directamente da solução stock de 1000 µg/mL, tomando-se os volumes adequados de modo a preparar padrões com concentrações desejadas.

Prepararam-se soluções intermédias de 10ppm para Mg e Rb e de 50ppm para Ca, Fe, Mn, Sr e Ti, tomando-se alíquotas de 0.5 e 2.5mL respectivamente de cada solução stock

de 1000ppm correspondente ao padrão desejado para balões volumétricos de 50mL cada, nos quais se fez o volume com água desionizada.

O branco foi preparado seguindo o mesmo procedimento da preparação das soluções-padrão, mas sem adição do respectivo anólito em cada determinação.

Nas soluções-padrão de Al, Rb, Sr e Ti adicionou-se a solução de KCl para minimizar as interferências de ionização enquanto que nas soluções de Ca e Mg adicionou-se LaCl₃ para contornar as interferências químicas.

As tabelas 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 resumem a preparação das soluções-padrão usadas para a determinação de cada elemento por "FAAS".

Soluções-padrão de Al

Tabela 7. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Al

Padrões de Al	Padrão de Al 1000 ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	KCl 20000 ppm em K V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)	
					Al	K
Branco	0.0	0.5	5.0	50.0	0.0	2000
Padrão ₁	0.5	0.5	5.0	50.0	10	2000
Padrão ₂	2.0	0.5	5.0	50.0	40	2000
Padrão ₃	4.0	0.5	5.0	50.0	80	2000

Soluções-padrão de Ca

Tabela 8. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Ca

Padrões de Ca	intermediário de Ca 50 ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	LaCl ₃ 100000 ppm em La V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)	
					Ca	La
Branco	0.0	0.5	5.0	50.0	0.0	10000
Padrão ₁	1.0	0.5	5.0	50.0	1.0	10000
Padrão ₂	2.0	0.5	5.0	50.0	2.0	10000
Padrão ₃	3.0	0.5	5.0	50.0	3.0	10000

Soluções-padrão de Fe

Tabela 9. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Fe

Padrões de Fe	intermediário de Fe 50 ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)
Branco	0.0	0.5	50.0	0.0
Padrão 1	3.0	0.5	50.0	3.0
Padrão 2	6.0	0.5	50.0	6.0
Padrão 3	9.0	0.5	50.0	9.0
Padrão 4	12.0	0.5	50.0	12.0

Solução-padrão de Mg

Tabela 10. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Mg

Padrões de Mg	intermediário de Mg 10 ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	LaCl ₃ 100000 ppm em La V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)	
					Mg	La
Branco	0.0	0.5	5.0	50.0	0.0	10000
Padrão 1	1.0	0.5	5.0	50.0	0.2	10000
Padrão 2	3.0	0.5	5.0	50.0	0.6	10000
Padrão 3	5.0	0.5	5.0	50.0	1.0	10000

Soluções-padrão de Mn

Tabela 11. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Mn

Padrões de Mn	intermediário de Mn 50 ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)
Branco	0.0	0.5	50.0	0.0
Padrão 1	1.0	0.5	50.0	1.0
Padrão 2	3.0	0.5	50.0	3.0
Padrão 3	5.0	0.5	50.0	5.0

Soluções-padrão de Rb

Tabela 12. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Rb

Padrões de Rb	intermediário de Rb 10 ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	KCl 20000 ppm em K V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)	
					Rb	K
Branco	0.0	0.5	5.0	50.0	0.0	2000
Padrão 1	0.5	0.5	5.0	50.0	0.1	2000
Padrão 2	1.0	0.5	5.0	50.0	0.2	2000
Padrão 3	2.0	0.5	5.0	50.0	0.4	2000

Soluções-padrão de Sr

Tabela 13. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Sr

Padrões de Sr	intermediário Sr 50ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	KCl 20000 ppm em K V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)	
					Sr	K
Branco	0.0	0.5	5.0	50.0	0.0	2000
Padrão 1	0.5	0.5	5.0	50.0	0.5	2000
Padrão 2	1.0	0.5	5.0	50.0	1.0	2000
Padrão 3	2.0	0.5	5.0	50.0	2.0	2000
Padrão 4	3.0	0.5	5.0	50.0	3.0	2000

Soluções-padrão de Ti

Tabela 14. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Ti

Padrões de Ti	intermediário Ti 50ppm V(mL)	HNO ₃ (55%) V(mL)	KCl 20000 ppm em K V(mL)	Vtotal	C Final (µg/mL)	
					Ti	K
Branco	0.0	0.5	5.0	50.0	0.0	2000
Padrão 1	1.0	0.5	5.0	50.0	1.0	2000
Padrão 2	5.0	0.5	5.0	50.0	5.0	2000
Padrão 3	10.0	0.5	5.0	50.0	10.0	2000
Padrão 4	15.0	0.5	5.0	50.0	15.0	2000

9.5.2. Procedimento para preparação das soluções de anti-interferente e tampão de ionização usadas nos padrões

Solução de cloreto de lantânio

A solução de LaCl_3 a 100000ppm em La, usada como anti-interferente foi preparada partindo do óxido de lantânio puro.

Pesou-se 58.6g de La_2O_3 para um copo de 500mL, adicionou-se lentamente, a quente 500mL de HCl 2.25N até à dissolução completa do soluto. Deixou-se arrefecer e transferiu-se a solução para balões de polietileno.

Eis os cálculos:

$$\begin{array}{ll} 100000\text{mg (La)} \text{ ----- } 1\text{L} & 325.84\text{g/mol (La}_2\text{O}_3) \text{ ----- } 2 \times 138,91\text{g/mol (La)} \\ x \text{ ----- } 0.5\text{L} & y \text{ ----- } 50\text{g (La)} \\ x = 50\text{g (La)} & y = 58.64\text{g(La}_2\text{O}_3) \end{array}$$

Solução de cloreto de potássio

A solução de KCl a 20000ppm em K, usada como tampão de ionização, preparou-se dissolvendo 9.53g do respectivo sal em 250mL de água desionizada, conforme os cálculos a seguir demonstrados.

$$\begin{array}{ll} 20000\text{mg (K)} \text{ ----- } 1\text{L} & 74.55\text{g/mol (KCl)} \text{ ----- } 39.10\text{g/mol (K)} \\ x \text{ ----- } 0.25\text{L} & y \text{ ----- } 5\text{g (K)} \\ x = 5\text{g (K)} & y = 9.53\text{g (KCl)} \end{array}$$

Parâmetros instrumentais usados para determinações com "FAAS"

A tabela 15 mostra as diferentes condições analíticas e instrumentais usadas para a determinação dos elementos por "FAAS" recorrendo-se às referidas no manual do instrumento e em outros TL.

Tabela 15: Condições instrumentais para a determinação de Al, Ca, Fe Mg, Mn, Rb, Sr e Ti por "FAAS". [18], [27], [37]

Parâmetros instrumentais	Elementos							
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Rb	Sr	Ti
Int.w(µg/mL)	0.3-250	0.01-3.0	0.06 - 15	0.003-1	-0.5-6.0	0.1-10.0	0.02-10.0	1.0 -300
I (mA)	10.0	10.0	5.0	4.0	10.0	20.0	10.0	20.0
C ₂ H ₂ (L/min.)	12.00	2.00	11.00	2.00	2.00	2.00	6.35	6.95
Ar (L/min.)	-	13.50	-	13.50	2.00	15.00	-	-
N ₂ O(L/min.)	6.95	-	6.63	-	-	-	11.0	12.0
λ (nm)	309.3	422.7	248.3	285.2	279.5	7.80	460.7	364.3
d (nm)	0.5	0.5	0.2	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5
H(mm)	14.0	13,50	15.0	13.5	7.0	15.0	17.2	14.5

Onde:

Int.w - Intervalo de trabalho, I- Corrente da lâmpada, C₂H₂ (L/min.) - Fluxo de acetileno, Ar (L/min.) - Fluxo do ar, N₂O (L/min.) - Fluxo do óxido nitroso, λ - Comprimento de onda, d - Abertura da Fenda e H - Altura do queimador.

9.6. Determinação de Cu por "GFAAS"

Solução-padrão de Cu

Os padrões de Cu foram preparados a partir da solução stock de 1000 µg/mL de Cu Tomou-se uma alíquota de 10.0µL da solução stock para balões de 100mL, adicionou-se 1mL de HNO₃ concentrado em cada e perfez-se o volume com água desionizada, preparando-se desta maneira o padrão intermediário de 100ppb em Cu.

Parâmetros instrumentais e condições operacionais considerados

A tabela 16 mostra as diferentes condições analíticas e instrumentais usadas para a determinação deste elemento -traço por "GFAAS".

Tabela16: Condições instrumentais para a determinação de Cu por "GFAAS"

Parâmetros instrumentais	Elementos
	Cu
Int.w (ppb)	0.00 – 26.40
I (mA)	4.0
d (nm)	0.5
λ (nm)	327.4
V (volts)	287.3

V – voltagem do fotomultiplicador, Int.w, I, d e λ - indem, tabela 14

Até se conseguir a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação deste elemento, usaram-se certas condições analíticas que estão indicadas na tabela 17.

Tabela 17. Condições operacionais no forno na determinação de Cu [34]

Etapa	Passo	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo do argon(L/min)
Secagem	1	85	5	3.0
	2	95	40	3.0
	3	120	10	3.0
Calcinação	4	800	5	3.0
	5	800	1	3.0
	6	800	2	0
Atomização	7	2300	1.1	0
	8	2300	2	0
Limpeza	9	2300	2	3.0
BG		ON		
Sinal medido	Área do pico			

9.7. Determinação de K e Na por FC

Soluções-padrão

Na preparação das soluções-padrão de K e Na, preparou-se padrões intermediários de 50ppm de cada metal em estudo, seguindo o procedimento descrito em 9.5.1

As tabelas 18 e 19 mostram respectivamente o resumo da preparação das soluções-padrão usadas para determinação de K e Na por FC

Soluções-padrão de K

Tabela 18. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de K

Padrões de K	intermediário de K 50 ppm V(mL)	HNO₃ (55%) V(mL)	Vtotal	C Final (µg/L)
Branco	0.0	0.5	50.0	0.0
Padrão ₁	1.0	0.5	50.0	1.0
Padrão ₂	5.0	0.5	50.0	5.0
Padrão ₃	10.0	0.5	50.0	10.0

Soluções-padrão de Na

Tabela 19. Quadro resumo da preparação das soluções-padrão de Na

Padrões de Na	intermediário de Na 50 ppm V(mL)	HNO₃ (55%) V(mL)	Vtotal	C Final (µg/L)
Branco	0.0	0.5	50.0	0.0
Padrão ₁	3.0	0.5	50.0	3.0
Padrão ₂	5.0	0.5	50.0	5.0
Padrão ₃	10.0	0.5	50.0	10.0
Padrão ₄	20.0	0.5	50.0	20.0
Padrão ₅	30.0	0.5	50.0	30.0

10. OBTENÇÃO, APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Durante a calibração do aparelho, leu-se o sinal do branco e das soluções-padrão. Com os valores obtidos construiu-se a curva de calibração normal correspondente a cada elemento determinado. A curva pode ser uma função linear, quadrática ou cúbica dependendo do ajuste dos dados experimentais à melhor curva que estabelece a relação entre o sinal lido e a concentração pretendida.

Os valores das concentrações obtidos no material de referência e nas amostras correspondem à interpolação dos valores das absorvâncias dos padrões nas curvas de calibração normal obtidas nas determinações por “AAS” e dos valores de cada sinal de emissão encontrado nas determinações por FC tendo em conta os intervalos de trabalho das concentrações de cada elemento determinado.

As tabelas com as absorvâncias ou sinal lido nos padrões tomados na calibração do instrumento juntamente com os gráficos das curvas de calibração normal para os elementos em causa, em diferentes condições analíticas e instrumentais estão apresentados no anexo I e os limites de detecção dos elementos determinados no anexo II.

10.1. Cálculo do teor dos elementos maiores determinados

O teor dos elementos maiores (óxidos) em %(p/p) no material de referência e nas amostras foi calculado com base na fórmula (4). [22]

$$\% \text{ Óxido} = \frac{Cx 10^{-3} x f_{dil} x V_{amostra} x f_{conv}}{m} x 100 \quad (4)$$

onde:

C: concentração do elemento na solução final (g/L)

V: volume da solução preparada; (L)

f_{dil} : factor de diluição;

m – massa da amostra ou material de referência em gramas

f_{conv} : factor de conversão de massas

$$\text{Ex: } \frac{P_M(\text{CaO})}{P_M(\text{Ca})} = 1.3992$$

$$\frac{P_M(\text{TiO}_2)}{P_M(\text{Ti})} = 1.6680$$

$$\frac{P_M(\text{K}_2\text{O})}{2 \times P_M(\text{K})} = 1.2046$$

P_M : Peso molar

10.2. Cálculo do teor dos elementos-traço determinados

O teor dos elementos-traço foi calculado com base na fórmula (5). [33]

$$\text{Teor (em ppm)} = \frac{C \times V \times f_{\text{dil}}}{m} \quad (5)$$

Se C estiver em ppb, a fórmula acima transforma-se em:

$$\text{Teor (ppm)} = \frac{C \times V \times f_{\text{dil}}}{1000 \times m} \quad (6)$$

Onde 1000 é o factor de conversão de ppb em ppm.

e:

C – é a concentração do elemento na solução final em $\mu\text{g/mL}$

V – volume da solução preparada (mL);

10.3. Tratamento estatístico dos resultados

— Exactidão

A exactidão do método é determinada pela proximidade dos valores experimentalmente encontrados dos teóricos ou certificados.

A exactidão em análises por “AAS” pode ser tão boa quanto má dependendo de vários factores que possam provocar desvios experimentais dos resultados analíticos. Tais

factores podem estar relacionados com perdas, contaminações e erros operacionais ou individuais durante a experiência. [19], [26]

— Precisão

Em “FAAS” a reprodutibilidade é controlada ajustando em óptimas condições os parâmetros instrumentais sujeitos a variabilidade: comprimento de onda, largura da fenda, intensidade da corrente, altura do queimador, velocidade de aspiração, fluxos do combustível e comburente. [19], [26]

No tratamento estatístico dos resultados foi feito primeiro o cálculo do desvio padrão absoluto (s) pela fórmula (7)

$$s = \bar{X} \times s_R \quad (7)$$

onde s_R é o desvio padrão resultante das duas réplicas em cada amostra e é calculado a partir do somatório dos quadrados dos valores de RSD das duas réplicas de acordo com a fórmula (8)

$$s_R = \left[\left(\frac{\%RSD}{100} \right)_1^2 + \left(\frac{\%RSD}{100} \right)_2^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

e \bar{X} é a média das concentrações experimentais obtidas nas réplicas 1 e 2.

Intervalo de confiança

Os limites de confiança para os valores experimentais foram calculados pela fórmula (9).

$$\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad (9) \quad \text{onde: } t - t \text{ de student (valor tabelado)}$$

s - desvio padrão das concentrações

n - número de réplicas

10.4. Comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados no material de referência

Os valores obtidos no material de referência são comparados com os valores recomendados aplicando o teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido, usando a fórmula (10).

$$t_{cal} = \frac{\bar{X} - \mu}{s/\sqrt{n}} \quad (10)$$

onde: μ — valor recomendado

t_{cal} — t calculado

\bar{X} — concentração média

s — desvio padrão das concentrações

Para saber se os valores experimentais são ou não significativamente diferentes dos recomendados, comparou-se o t_{cal} com o t_{crit} , que é um valor tabelado, a um nível de confiança de 95%, obedecendo-se às seguintes hipóteses:

Hipóteses

Hipótese nula, H_0 : Não há diferença significativa entre a média do valor experimental e o valor recomendado (μ)

Hipótese alternativa, H_A : Há diferença significativa

$t_{cal} < t_{crit}$ aceita-se a H_0

$t_{cal} > t_{crit}$ rejeita-se a H_0

$v = n - 1 = 2 - 1 = 1$

onde: v: número de graus de liberdade

$t_{crit} (v = 1; P = 0.05; 2T) = 12.71$

2T: Teste bilateral

Partindo da fórmula (11) calculou-se os erros relativos para controlar a exactidão do método na determinação de todos os elementos.

$$Er = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu} \quad (11) \quad \text{onde: } Er - \text{erro relativo}$$

\bar{X} - concentração média

μ - valor recomendado

Exemplo de cálculo do teor, intervalo de confiança e respectivo erro no material de referência cálcarios KH para MgO

Dados

1ª réplica

[KH-1] = 0.4364 µg/mL

m-1 = 0.5009g

%RSD = 1.8

V = 100ml = 0.1L

$f_{\text{conv}} = 1.6583$

$\mu = 0.723 \text{ \% (p/p)}$

$f_{\text{dil}} = 50$, que corresponde a uma diluição de 0.5mL do material de referência num volume total de 25mL.

2ª réplica

[KH-2] = 0.4451 µg/mL

m-2 = 0.5010g

%RSD = 0.5

V = 100ml = 0.1L

Aplicando a fórmula (5) em 10.2. obtêm-se os seguintes teores para as duas réplicas:

$$\text{Teor-1} = \frac{0.4364 \times 10^{-3} \times 50 \times 0.1 \times 1.6583}{0.5009} \times 100 = 0.7224\%$$

$$\bar{X} = 0.7295\%$$

$$\text{Teor-2} = \frac{0.4451 \times 10^{-3} \times 50 \times 0.1 \times 1.6583}{0.5010} \times 100 = 0.7366\%$$

A partir da fórmula (8) em 10.3. e dos valores de %RSD tem-se:

$$S_r = \left[\left(\frac{1.8}{100} \right)^2 + \left(\frac{0.5}{100} \right)^2 \right]^{1/2} = 0.019 \Rightarrow S = 0.019 \times 0.7295 = 0.0139$$

Analogamente obtém-se o intervalo de confiança aplicando a fórmula (9).

$$\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} = 0.7295 \pm \frac{12.71 \times 0.0139}{\sqrt{2}} = 0.7295 \pm 0.1249$$

O erro foi calculado a partir da equação (11) atrás referida.

$$Er = \frac{|0.7295 - 0.723|}{0.723} = 0.90\% \quad t_{cal} = \frac{0.7295 - 0.723}{0.0139/\sqrt{2}} = 0.66$$

A tabela 20 mostra os teores com indicação dos limites de confiança comparados com os valores recomendados através dos respectivos testes estatístico e os erros relativos correspondentes no material de referência calcário KH para cada elemento determinado.

Tabela 20. Erros relativos e teores com intervalos de confiança dos elementos determinados por diferentes métodos, comparados com os teores recomendados.

Material de referência	Óxido	$\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	$\mu(\%p/p)$	Er (%)	tcal	Método	tcrit	
Calcário KH	TiO ₂	0.130 ± 0.063	0.134	3.28	0.89	"FAAS"	12.71	
	Fe ₂ O ₃	0.91 ± 0.22	0.93	1.62	0.86			
	Al ₂ O ₃	2.36 ± 0.45	2.41	1.94	1.31			
	CaO	47.94 ± 4.93	47.79	0.30	0.12			
	MgO	0.730 ± 0.125	0.723	0.90	0.66			
	MnO	0.085 ± 0.004	0.087	1.95	6.01			
	K ₂ O	0.427 ± 0.102	0.413	3.34	0.57	FC		
	Na ₂ O	0.192 ± 0.054	0.108	78.15	19.89			
	Elemento	$\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	$\mu (\mu g/g)$	Er (%)	Tcal	Método		
	Cu	9.08 ± 2.71	9.3	2.36	0.75	"GFAAS"		
Rb	27.90 ± 4.63	29.3	4.78	1.53				
Sr	459 ± 149	488	6.03	2.51	"FAAS"			

\bar{X} - concentração média, t_{cal} - t calculado, t - t de student, μ - valor recomendado, Er - erro relativo, s - desvio padrão das concentrações, e n - número de réplicas.

As tabelas 21, 22 e 23 mostram os teores com indicação dos limites de confiança dos elementos em estudo nas amostras.

Tabela 21. Teores de Al, Ca, Fe e Mg em forma de óxidos, determinados por "FAAS" em 16 amostras de mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua — Tete

Amostras	Óxidos - teor (%p/p)			
	Al ₂ O ₃ $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	CaO $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Fe ₂ O ₃ $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	MgO $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	2.05 ± 0.16	27.1 ± 8.1	0.32 ± 0.16	20.4 ± 4.3
CH-RO-005	0.50 ± 0.11	28.2 ± 0.4	0.34 ± 0.66	21.1 ± 0.1
CH-RO-006	6.31 ± 0.51	17.9 ± 0.3	6.41 ± 0.7	14.1 ± 2.3
CH-RO-008	0.39 ± 0.09	55.4 ± 12.0	0.21 ± 0.10	4.80 ± 0.89
CH-RO-009	1.26 ± 0.03	26.5 ± 4.5	0.24 ± 0.17	21.3 ± 4.1
CH-RO-010	0.09 ± 0.03	33.43 ± 6.3	0.40 ± 0.03	23.9 ± 6.8
MP-RO-001	0.44 ± 0.04	30.6 ± 0.5	1.02 ± 0.33	22.1 ± 5.3
MP-RO-002	0.19 ± 0.03	28.8 ± 0.1	0.81 ± 0.32	21.9 ± 2.0
MP-RO-003	0.35 ± 0.06	29.1 ± 0.1	1.03 ± 0.21	22.0 ± 1.8
MP-RO-004	0.81 ± 0.23	29.5 ± 0.1	0.68 ± 0.26	21.5 ± 4.8
MP-RO-006	0.13 ± 0.04	54.3 ± 1.24	0.45 ± 0.18	4.50 ± 1.08
MP-RO-007	1.51 ± 0.03	51.8 ± 0.7	0.24 ± 0.10	4.88 ± 1.67
MP-RO-008	0.10 ± 0.02	24.1 ± 4.3	1.14 ± 0.46	19.8 ± 2.9
MP-RO-010	0.28 ± 0.09	31.0 ± 5.6	0.36 ± 0.16	22.0 ± 3.5
MP-RO-014	1.05 ± 0.06	33.8 ± 8.4	2.66 ± 0.46	15.7 ± 2.8
MP-RO-017	0.54 ± 0.03	1.37 ± 0.47	0.49 ± 0.08	3.84 ± 0.57

\bar{X} , t, s, e n, idem tabela 20

Tabela 22. Teores de Ti, Mn, K e Na em forma de óxidos determinados por "FAAS" e em 16 amostras de mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua — Tete

Amostras	Óxidos - teor (%p/p)			
	TiO ₂ $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	MnO $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	K ₂ O $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Na ₂ O $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	0.09 ± 0.02	0.16 ± 0.4	0.57 ± 0.14	2.89 ± 1.03
CH-RO-005	0.09 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.23 ± 0.09	1.46 ± 0.43
CH-RO-006	0.17 ± 0.04	0.18 ± 0.03	0.45 ± 0.13	0.05 ± 0.01
CH-RO-008	0.10 ± 0.03	0.18 ± 0.03	0.24 ± 0.13	0.43 ± 0.17
CH-RO-009	0.11 ± 0.03	0.25 ± 0.02	0.27 ± 0.14	0.37 ± 0.06
CH-RO-010	0.10 ± 0.04	0.21 ± 0.03	0.14 ± 0.07	0.84 ± 0.31
MP-RO-001	0.115 ± 0.005	0.16 ± 0.03	0.18 ± 0.01	0.40 ± 0.15
MP-RO-002	0.10 ± 0.06	0.13 ± 0.01	0.08 ± 0.04	0.38 ± 0.14
MP-RO-003	0.11 ± 0.08	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.02	0.39 ± 0.12
MP-RO-004	0.11 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.51 ± 0.26
MP-RO-006	0.11 ± 0.07	0.08 ± 0.01	0.18 ± 0.06	0.42 ± 0.19
MP-RO-007	0.13 ± 0.03	0.145 ± 0.024	0.67 ± 0.01	0.41 ± 0.13
MP-RO-008	0.12 ± 0.04	0.22 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.49 ± 0.06
MP-RO-010	0.111 ± 0.005	0.12 ± 0.01	0.16 ± 0.07	0.48 ± 0.14
MP-RO-014	0.14 ± 0.05	0.09 ± 0.01	0.25 ± 0.05	0.42 ± 0.13
MP-RO-017	0.13 ± 0.05	0.021 ± 0.001	0.27 ± 0.13	0.31 ± 0.05

Na e K foram determinados por FC. \bar{X} , t, s, e n, idem tabela 20

Tabela 23. Teores dos elementos-traço Cu, Sr e Rb determinados por "FAAS" em 16 amostras de mármores das regiões de Chidùe e M'panda Uncua - Tete

Amostras	Elementos - teor ($\mu\text{g/g}$)		
	Cu $\bar{\chi} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Sr $\bar{\chi} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Rb $\bar{\chi} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	57.9 ± 13.3	25.6 ± 6.2	41.1 ± 2.1
CH-RO-005	37.7 ± 12.6	125.9 ± 15.5	16.2 ± 3.5
CH-RO-006	1310 ± 350	38.8 ± 7.8	17.6 ± 3.7
CH-RO-008	61.6 ± 9.9	39.8 ± 11.5	37.9 ± 5.2
CH-RO-009	40.1 ± 7.9	21.5 ± 6.5	19.3 ± 0.2
CH-RO-010	2950 ± 1.2	27.2 ± 8.3	17.1 ± 4.2
MP-RO-001	9.05 ± 0.25	43.4 ± 6.9	19.5 ± 5.2
MP-RO-002	9.25 ± 2.67	90.40 ± 9.6	16.4 ± 4.9
MP-RO-003	983 ± 100	111.5 ± 17.2	18.7 ± 5.5
MP-RO-004	3445 ± 679	89.2 ± 28.2	19.1 ± 4.0
MP-RO-006	33.8 ± 5.5	436.8 ± 26.4	20.2 ± 4.6
MP-RO-007	64.4 ± 11	292.4 ± 8.7	21.3 ± 6.2
MP-RO-008	114 ± 20	48.3 ± 13.6	21.6 ± 4.2
MP-RO-010	7.60 ± 1.76	45.13 ± 16.4	21.1 ± 4.4
MP-RO-014	12.5 ± 1.9	47.9 ± 11.6	21.2 ± 6.9
MP-RO-017	12.5 ± 1.9	15.9 ± 4.2	22.5 ± 3.4

Cu foi determinado por "GFAAS". \bar{X} , t, s, e, n, idem tabela 20

Os teores e limites de confiança a negrito nas amostras foram obtidos considerando uma das réplicas em cada caso pois a outra réplica apresentava um valor de concentração anômalo quando comparado com o obtidos por "XRF", contribuindo para um valor elevado de erro absoluto. Assim sendo o valor anômalo foi considerado estatisticamente como um "outlier". Para tal os parâmetros estatísticos considerados são:

$$v = n - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$t_{\text{crit}} (v = 2; P = 0.05; 2T) = 4.30$$

O desvio padrão calculou-se usando a fórmula (12) $s = \frac{\%RSD}{100}$ (12)

Eis o exemplo para Cu na amostra MP-RO-001

$$[\text{Rb-1}] = 9.05 \mu\text{g/g}$$

$$[\text{Rb-2}] = 9.87 \mu\text{g/g}$$

$$\%RSD = 10$$

$$\%RSD = 6.5$$

$$n = 3, s = \frac{10}{100} = 0.1; \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} = 9.05 \pm \frac{4.30 \times 0.1}{\sqrt{3}} = 9.05 \pm 0.25$$

considerou-se a réplica 1 pois tem valor de concentração aproximado do obtido por "XRF" que é de 9.00 $\mu\text{g/g}$ e a outra réplica (9.87 $\mu\text{g/g}$) foi rejeitada ("outlier") e n é o número de leituras feitas em cada réplica.

11. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS POR "AAS" E FC COM OS OBTIDOS POR "XRF".

As determinações por "XRF" foram realizadas no laboratório da DNG e os teores dos elementos em estudo obtidos no material de referência e nas amostras estão apresentados nas tabelas 24, 25, 26 e 27 respectivamente.

Tabela 24. Erros relativos e teores com intervalos de confiança referentes aos elementos determinados por "XRF", comparados com os teores recomendados.

Material de referência	Óxido	$\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	$\mu(\%p/p)$	Er (%)
Calcário KH	TiO ₂	0.141 ± 0.027	0.134	5.15
	Fe ₂ O ₃	0.89 ± 0.41	0.93	4.01
	Al ₂ O ₃	2.25 ± 0.39	2.41	6.56
	CaO	47.43 ± 9.44	47.79	0.75
	MgO	0.666 ± 0.248	0.723	7.83
	MnO	0.083 ± 0.001	0.087	4.94
	SiO ₂	8,24 ± 0.17	8.61	4.26
	P ₂ O ₅	0.126 ± 0.012	0.121	4.13
	K ₂ O	0.442 ± 0.055	0.413	7.02
	Na ₂ O	0.209 ± 0.03	0.108	93.52
	Elemento	$\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	$\mu(\mu g/g)$	Er.(%)
Cu	9.0 ± 0.9	9.3	3.23	
Rb	28.2 ± 0.5	29.3	3.75	
Sr	510 ± 2	488	4.63	
Pb	8.90 ± 0.99	8.2	8.54	
Zn	26.90 ± 1.24	-	-	

\bar{X} , t_{cal} , t , μ , Er, s e n , idem tabela 20

Tabela 25. Teores de Al, Ca, Fe, Mg e Mn em forma de óxidos, determinados por "XRF" em mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua — Tete

Amostras	Óxidos - teor (%p/p)				
	Al_2O_3 $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	CaO $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Fe_2O_3 $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	MgO $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	MnO $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	2.10 ± 0.01	32.5 ± 0.5	0.33 ± 0.02	18.8 ± 0.5	0.16 ± 0.04
CH-RO-005	0.71 ± 0.06	30.9 ± 0.7	0.31 ± 0.02	21.1 ± 0.1	0.05 ± 0.01
CH-RO-006	6.35 ± 0.01	21.2 ± 0.2	6.28 ± 0.02	12.7 ± 0.5	0.18 ± 0.03
CH-RO-008	0.30 ± 0.01	53.4 ± 0.5	0.25 ± 0.02	8.98 ± 0.50	0.18 ± 0.03
CH-RO-009	1.27 ± 0.03	30.5 ± 0.5	0.21 ± 0.01	19.0 ± 0.5	0.25 ± 0.02
CH-RO-010	0.05 ± 0.01	31.4 ± 0.5	0.40 ± 0.02	20.3 ± 0.5	0.21 ± 0.03
MP-RO-001	0.33 ± 0.02	30.6 ± 0.5	0.97 ± 0.04	18.6 ± 0.5	0.16 ± 0.03
MP-RO-002	0.15 ± 0.01	40.0 ± 0.5	0.89 ± 0.03	19.3 ± 0.5	0.13 ± 0.01
MP-RO-003	0.48 ± 0.04	30.3 ± 0.5	0.99 ± 0.04	19.5 ± 0.5	0.14 ± 0.01
MP-RO-004	0.81 ± 0.03	31.4 ± 0.5	0.61 ± 0.04	19.1 ± 0.5	0.19 ± 0.02
MP-RO-006	0.12 ± 0.01	53.0 ± 0.7	0.47 ± 0.03	5.38 ± 0.01	0.08 ± 0.01
MP-RO-007	1.21 ± 0.03	51.8 ± 0.7	0.27 ± 0.02	5.16 ± 0.01	0.15 ± 0.02
MP-RO-008	0.15 ± 0.01	32.0 ± 0.5	1.38 ± 0.02	19.3 ± 0.5	0.22 ± 0.01
MP-RO-010	0.28 ± 0.02	31.2 ± 0.5	0.33 ± 0.02	20.3 ± 0.5	0.12 ± 0.01
MP-RO-014	1.08 ± 0.05	35.2 ± 0.5	2.55 ± 0.07	13.9 ± 0.5	0.09 ± 0.01
MP-RO-017	0.44 ± 0.02	0.706 ± 0.005	0.46 ± 0.02	3.8 ± 0.2	0.02 ± 0.01

\bar{X} , t, s, e n, idem tabela 20

Tabela 26. Teores de Ti, K e Na em forma de óxidos determinados por "XRF" em mármore das regiões de Chidué e M'panda Uncua — Tete

Amostras	Óxidos - teor (%p/p)		
	TiO_2 $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	K_2O $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Na_2O $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	0.17 ± 0.08	0.59 ± 0.04	2.38 ± 0.03
CH-RO-005	0.09 ± 0.01	0.27 ± 0.04	1.24 ± 0.03
CH-RO-006	0.22 ± 0.02	0.48 ± 0.07	0.44 ± 0.03
CH-RO-008	0.11 ± 0.07	0.25 ± 0.07	0.36 ± 0.03
CH-RO-009	0.11 ± 0.08	0.29 ± 0.04	0.35 ± 0.03
CH-RO-010	0.08 ± 0.06	0.11 ± 0.04	0.43 ± 0.03
MP-RO-001	0.11 ± 0.08	0.15 ± 0.04	0.54 ± 0.03
MP-RO-002	0.11 ± 0.05	0.11 ± 0.04	0.40 ± 0.04
MP-RO-003	0.12 ± 0.09	0.17 ± 0.04	0.41 ± 0.03
MP-RO-004	0.11 ± 0.07	0.14 ± 0.04	0.44 ± 0.03
MP-RO-006	0.02 ± 0.01	0.18 ± 0.04	0.25 ± 0.03
MP-RO-007	0.03 ± 0.01	0.47 ± 0.05	0.21 ± 0.03
MP-RO-008	0.10 ± 0.06	0.12 ± 0.04	0.41 ± 0.04
MP-RO-010	0.11 ± 0.05	0.12 ± 0.04	0.42 ± 0.04
MP-RO-014	0.15 ± 0.01	0.28 ± 0.04	0.36 ± 0.03
MP-RO-017	0.14 ± 0.01	0.30 ± 0.04	0.40 ± 0.05

\bar{X} , t, s, e n, idem tabela 20

Tabela 27. Teores de Cu, Rb e Sr determinados por "XRF"

Amostras	Elementos - teor ($\mu\text{g/g}$)		
	Cu $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Sr $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Rb $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	58.2 \pm 2.5	26.6 \pm 0.7	50.0 \pm 0.3
CH-RO-005	37.1 \pm 2.7	147 \pm 2	12.2 \pm 0.5
CH-RO-006	1036 \pm 12	46.1 \pm 0.9	25.3 \pm 0.7
CH-RO-008	64.7 \pm 2.3	39.9 \pm 0.7	33.9 \pm 0.3
CH-RO-009	42.9 \pm 2.0	27.3 \pm 0.5	22.3 \pm 0.3
CH-RO-010	2235 \pm 15	27.1 \pm 0.7	18.0 \pm 0.3
MP-RO-001	9.00 \pm 1.2	30.5 \pm 0.7	16.8 \pm 0.3
MP-RO-002	6.00 \pm 1.0	115 \pm 1	11.6 \pm 0.3
MP-RO-003	1628 \pm 10	119 \pm 1	16.7 \pm 0.5
MP-RO-004	3856 \pm 20	82.4 \pm 0.9	14.7 \pm 0.5
MP-RO-006	31.5 \pm 1.5	515 \pm 4	22.4 \pm 0.5
MP-RO-007	60.5 \pm 3.0	101 \pm 2	19.5 \pm 0.5
MP-RO-008	115 \pm 4	41.9 \pm 0.7	22.6 \pm 0.3
MP-RO-010	5.30 \pm 0.99	42.3 \pm 0.7	22.3 \pm 0.3
MP-RO-014	19.2 \pm 1.5	46.5 \pm 0.7	22.6 \pm 0.3
MP-RO-017	11.6 \pm 1.5	14.7 \pm 0.3	19.8 \pm 0.3

\bar{X} , t, s, e n, idem tabela 20

A tabela 28 apresenta os teores dos elementos determinados apenas por "XRF"

Tabela 28. Teores de Si, P, Pb e Zn determinados por "XRF"

Amostras	Óxidos - teor (%p/p)			
	SiO ₂ $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	P ₂ O ₅ $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Pb $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	Zn $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$
CH-RO-001	0.53 \pm 0.03	0.08 \pm 0.03	4.10 \pm 0.74	15.7 \pm 1.0
CH-RO-005	0.36 \pm 0.02	0.13 \pm 0.04	5.30 \pm 0.99	82.8 \pm 2.0
CH-RO-006	12.6 \pm 0.2	0.13 \pm 0.04	3.20 \pm 0.99	27.2 \pm 1.2
CH-RO-008	0.76 \pm 0.04	0.08 \pm 0.03	1.70 \pm 0.74	15.7 \pm 1.0
CH-RO-009	1.06 \pm 0.02	0.09 \pm 0.03	1.40 \pm 0.74	26.3 \pm 1.0
CH-RO-010	0.16 \pm 0.01	0.14 \pm 0.05	5.50 \pm 0.74	40.0 \pm 14.9
MP-RO-001	1.86 \pm 0.01	0.09 \pm 0.03	1.90 \pm 0.74	11.9 \pm 1.0
MP-RO-002	0.48 \pm 0.03	0.08 \pm 0.03	1.60 \pm 0.74	9.20 \pm 0.74
MP-RO-003	1.81 \pm 0.01	0.10 \pm 0.04	4.00 \pm 0.74	32.2 \pm 1.2
MP-RO-004	0.99 \pm 0.04	0.09 \pm 0.03	1.90 \pm 0.74	42.2 \pm 1.50
MP-RO-006	0.70 \pm 0.03	0.06 \pm 0.01	4.70 \pm 0.99	70.9 \pm 1.0
MP-RO-007	1.26 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01	3.50 \pm 0.74	15.8 \pm 1.2
MP-RO-008	0.62 \pm 0.03	0.18 \pm 0.05	3.90 \pm 0.74	21.3 \pm 1.0
MP-RO-010	0.63 \pm 0.03	0.10 \pm 0.04	4.40 \pm 0.74	17.3 \pm 1.0
MP-RO-014	15.0 \pm 0.3	0.09 \pm 0.03	2.80 \pm 0.74	13.8 \pm 1.0
MP-RO-017	97.0 \pm 1.5	0.018 \pm 0.001	3.00 \pm 0.74	< 0.5

Os teores de Pb e Zn estão em ppm ($\mu\text{g/g}$), \bar{X} , t, s, e n, idem tabela 20

Regressão linear

Os valores dos parâmetros estatísticos intersecção a , declive b , coeficiente de correlação r , desvio padrão da intersecção s_a , desvio padrão do declive s_b , e desvio padrão dos resíduos $s_{y/x}$, apresentados na tabela 29 correspondem às curvas dos gráficos de regressão de cada elemento determinado por ambos os métodos usando a função estatística "LINEST" no pacote informático "Excel".

São introduzidos em "Excel" os resultados obtidos pelos dois métodos a serem comparados. Para $r \approx 1$ conclui-se que existe uma boa correlação entre eles, embora seja necessário ainda estudar os limites de confiança de a e de b para se poder tirar uma conclusão definitiva sobre a semelhança ou diferença entre as duas variáveis em causa, respeitando o grau de liberdade e o nível de confiança estatisticamente considerado. [19], [26]

Tabela 29. Dados estatísticos da regressão na comparação dos métodos para a determinação de Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, K, Na, Cu, Rb e Sr

Elemento	a	b	s_a	s_b	R^2	$s_{y/x}$
Al	0.0810	1.0179	0.0857	0.0480	0.9698	0.2852
Ca	-7.5142	1.1451	3.6411	0.1036	0.8972	5.0710
Fe	-0.0198	1.0219	0.0254	0.0141	0.9973	0.0829
Mg	-1.9554	1.2046	1.0749	0.0655	0.9603	1.5554
Mn	0.0054	1.0657	0.0127	0.0807	0.9256	0.0195
Ti	-0.0582	1.4540	0.0607	0.5283	0.3511	0.0376
K	-0.0122	1.0656	0.0297	0.1023	0.8857	0.0587
Na	-0.0440	1.2119	0.0674	0.0880	0.9312	0.1821
Cu	6.3652	1.0524	61.1308	0.0538	0.9647	214.9619
Rb	-3.7219	1.1695	3.3836	0.1472	0.8185	4.0692
Sr	0.1076	0.9473	18.2425	0.1262	0.8011	55.5586

a - intersecção, b - declive, r - coeficiente de correlação, s_a - desvio padrão da intersecção, s_b - desvio padrão do declive e $s_{y/x}$ - desvio padrão dos resíduos.

Tirados os dados estatísticos foram estabelecidos os limites de confiança de a e de b , para testar se a inclui o valor zero e se b inclui o valor 1. Estes limites estão apresentados na tabela 30 e foram calculados com base nas fórmulas (13) e (14), a um nível de confiança de 95%.

$$a \pm t \times s_a \quad (13)$$

$$b \pm t \times s_b \quad (14)$$

Tabela 30. Limites de confiança de a e de b para cada elemento em estudo

Elemento	$a \pm t \times s_a$	$b \pm t \times s_b$	t_{crit}	N	v
Al	0.081 ± 0.183	1.018 ± 0.103	2.14	16	14
Ca	-7.514 ± 7.792	1.145 ± 0.223	2.14	16	14
Fe	-0.020 ± 0.054	1.022 ± 0.030	2.14	16	14
Mg	-1.956 ± 0.183	1.205 ± 0.140	2.14	16	14
Mn	0.005 ± 0.027	1.066 ± 0.173	2.14	16	14
Ti	-0.058 ± 0.130	1.454 ± 1.131	2.14	16	14
K	-0.012 ± 0.063	1.066 ± 0.219	2.14	16	14
Na	-0.044 ± 0.144	1.212 ± 0.188	2.14	16	14
Cu	6.365 ± 130.819	1.052 ± 0.115	2.14	16	14
Rb	-3.722 ± 7.241	1.169 ± 0.315	2.14	16	14
Sr	0.108 ± 39.039	0.947 ± 0.270	2.14	16	14

N - número de amostras, v - número de graus de liberdade, t_{crit} - t.critico, a, b, s_a , e s_b , idem tabela 28.

As figuras 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16 mostram a comparação dos resultados obtidos por "FAAS" (tabelas 21, 22 e 23) com os obtidos por "XRF", considerando os valores das tabelas 25, 26 e 27 respectivamente.

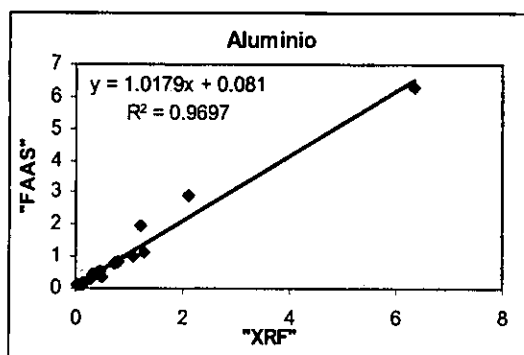


Fig. 6. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Al

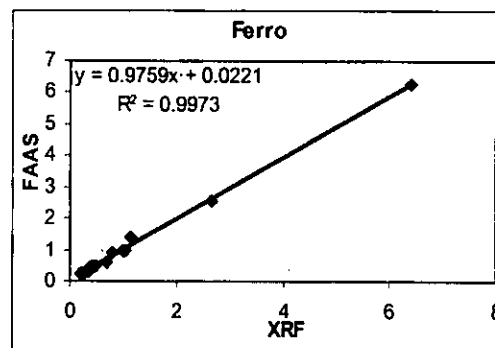


Fig. 7. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Fe

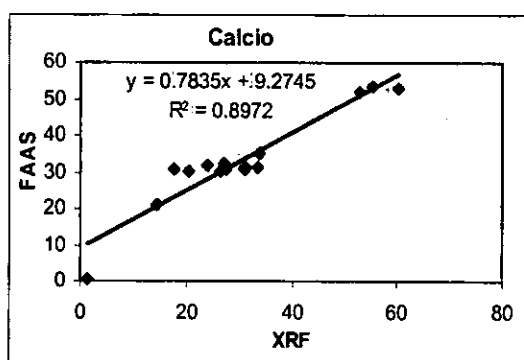


Fig. 8. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Ca

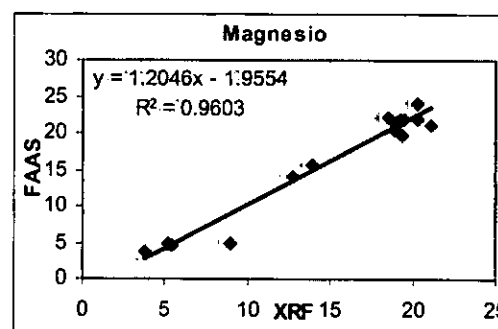


Fig. 9. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Mg

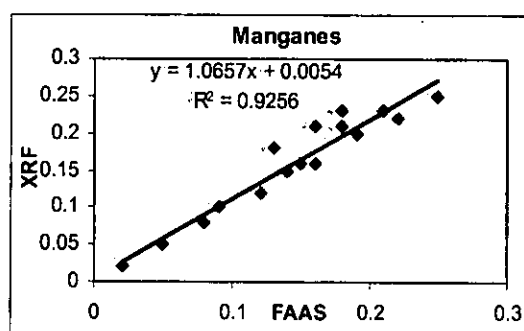


Fig. 10. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Mn

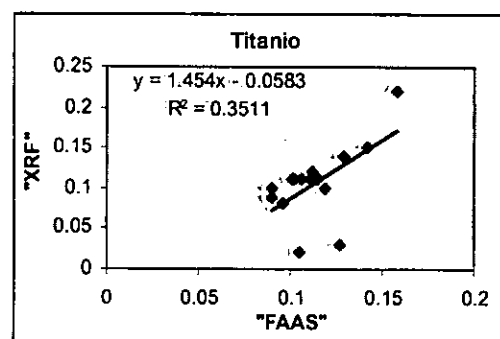


Fig. 11. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Ti

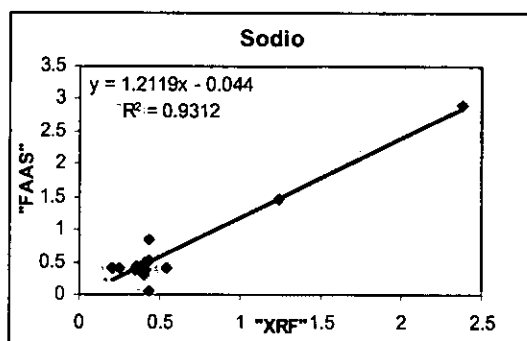


Fig. 12. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Na

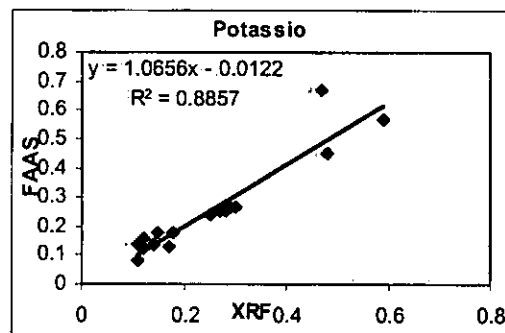


Fig. 13. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de K

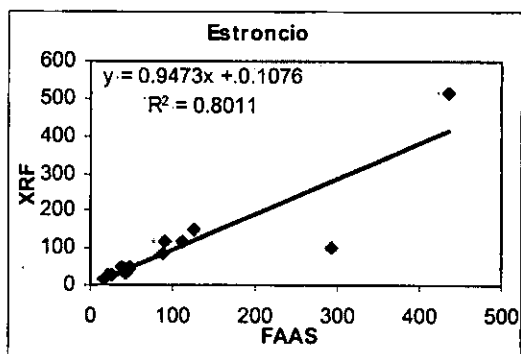


Fig.14. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Sr

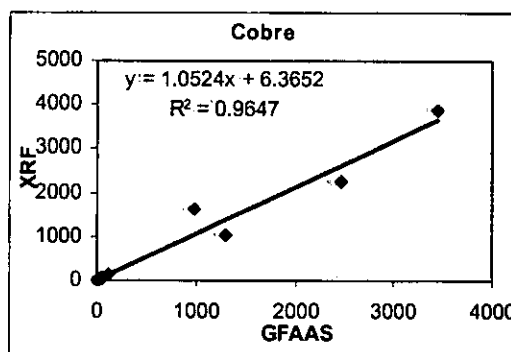


Fig. 15. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Cu

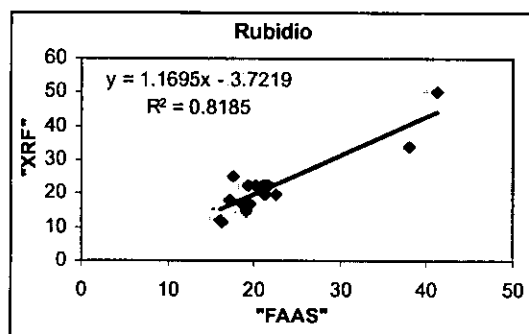


Fig. 16. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Rb

Da fig.11 vê-se que o valor de r está muito afastado de 1, embora os limites de a e b incluam o valor zero e 1, respectivamente (tabela 30), o que significa que a precisão na determinação de Ti foi pobre para um dos métodos, possivelmente "FAAS" pois os valores de %RSD variam muito em cada determinação contudo a informação estatística indica não haver desvios significativos na determinação deste elemento pelos dois métodos.

Para o Na (Fig.12 e tabela 30) os limites de a incluem o valor zero e os de b não incluem o valor 1, o que indica haver desvios rotacionais significativos na determinação deste elemento que podem estar relacionados com a sensibilidade de cada um dos métodos ou com as condições de cada um dos dois laboratórios onde foram feitas as análises.

Já para Mg (Fig.9 e tabela 30) os limites de a e de b não incluem nem o valor zero nem 1, o que indica haver desvios significativos na determinação de Mg pelos dois métodos, isto é os resultados obtidos por "FAAS" diferem significativamente dos obtidos por "XRF" a um nível de confiança de 95%. Isto pode estar relacionado com o facto de se ter usado o material de referência cuja composição não correspondeu à matriz da amostra (na altura o único material de referência de calcário disponível)

Analisando as figuras restantes, vê-se que os pontos estão próximos da linha de regressão e o valor de r é próximo do valor 1, o que significa haver uma boa correlação linear entre os valores obtidos pelos dois métodos.

A tabela 30 mostra que para Al, Ca, Fe, Mn, K, Cu, Rb e Sr os limites de a e de b incluem respectivamente os valores zero e um o que indica não haver desvios significativos na determinação destes elementos pelos dois métodos considerados.

12. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Determinações por "FAAS"

12.1. Alumínio

Na calibração e otimização das condições experimentais de análise usando o método de calibração normal e padrões analiticamente puros, verificou-se um erro relativo de 1.94%, referente ao material de referência calcário KH, confirmando a boa exactidão deste método na determinação de Al em materiais geológicos.

A precisão na determinação do elemento no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % de RSD variando nos intervalos de 1.3 – 1.7% e de 0,1 – 2.6% respectivamente.

Quando comparados os resultados obtidos por "FAAS" e "XRF", verificou-se que ambos os métodos são válidos na determinação deste elemento em mármore.

12.2. Ferro e Manganês

Assim como para Al o método usado na determinação destes metais foi o de calibração normal com padrões contendo apenas o anólito e o ácido usado no ataque final dos materiais estudados. A curva de calibração que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de 1ª ordem (função linear) para ambos.

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor médio experimental obtido no material de referência não difere significativamente do valor certificado quer para o Fe quer para o Mn. A exactidão do método foi muito boa com erros relativos de 1.62 e 1.95% no material de referência calcário KH para Fe e Mn respectivamente, o que significa que para a determinação destes metais em mármore por "FAAS" as

interferências comuns em "AAS" não são relevantes como já era previsto de acordo com o manual da técnica.

A precisão na determinação dos elementos no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % de RSD variando nos intervalos de 0,5 – 4,8% para Fe e 0,07 – 2,6% para Mn.

Aplicada a regressão linear para a comparação dos valores obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF", ao nível de confiança de 95% verificou-se que não existia diferença significativa nos teores de Fe e Mn encontrados pelos dois métodos.

12.3. Cálcio e Magnésio

Na determinação destes elementos maiores, por "AAS", dos resultados estatísticos mostrados na tabela 20 nota-se que a exactidão do método foi muito boa quer para Ca quer para Mg com erros relativos de 0.30 e 0.90% respectivamente.

A precisão do instrumento, durante as determinações destes metais no material de referência foi muito boa, com % de RSD variando nos intervalos de 2.4 – 2.5% para Ca e 0,5 – 1.8% para Mg. Foi também muito boa nas amostras, com % de RSD variando de 0.2 – 3.5% para Mg e de muito boa a boa, com % de RSD variando de 0.5 – 7.9% para Ca.

Quando comparados os valores dos teores obtidos por esta técnica com os obtidos por "XRF", aplicando a regressão linear, verificou-se que não existia diferença significativa nos teores de Ca a um nível de confiança de 95% em ambos os métodos. Já para o Mg, os métodos não revelaram a concordância nos teores deste elemento, suspeitando-se o facto do material de referência usado não corresponder exactamente à matriz da amostra. (teor de Mg no material de referência é cerca de 25 vezes inferior ao encontrado nas amostras)

12.4. Titânio

Depois de seleccionadas as melhores condições para a determinação de Ti com o material de referência calcário KH, procedeu-se a leitura das amostras.

Os resultados estatísticos (tabela 20) mostram que $t_{crit} > t_{cal}$ o que significa que a um nível de confiança de 95% não existe diferença significativa entre o valor médio experimental e o recomendado ou certificado.

A exactidão do método foi muito boa com erro relativo de 3.28%. A comparação dos resultados encontrados por esta técnica com os obtidos por “XRF” a um nível de confiança de 95% indica haver uma boa correlação nos teores de Ti obtidos pelos dois métodos e que quer a técnica de “FAAS” quer a “XRF” são válidas para a determinação deste metal na rocha analisada.

A precisão na determinação do elemento no material de referência foi boa com % RSD variando no intervalo de 4.3 – 6.5%, nas amostras CH-RO-006, MP-RO-001 e MP-RO-010 foi boa com % RSD variando no intervalo de 8,3 – 12.6% e nas restantes amostras foi de muito boa a boa, com % RSD variando nos intervalos de 1.6 – 9.3%.

12.5. Rubídio

Na calibração e optimização das condições experimentais de análise usando o método de calibração normal e usando padrões analiticamente puros contendo apenas o anólito e o ácido usado no ataque final dos materiais estudados, constatou-se uma boa exactidão com erro relativo de 4.78% referente ao material de referência calcário KH, usando a curva de calibração normal de 2ª ordem (função quadrática).

A precisão na determinação do elemento no material de referência foi muito boa, com % de RSD variando no intervalo de 2.8 – 3.7% e nas amostras foi de muito boa a boa com % de RSD variando de 1.3 – 8.0%.

A comparação dos valores obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF" usando a regressão linear a um nível de confiança de 95% verificou-se que não existia diferença significativa entre os teores de Rb encontrado pelos dois métodos.

12.6. Estrôncio

Na determinação de Sr a exactidão do método foi controlada usando o material de referência calcário KH e verificou-se que é boa usando a curva de calibração normal de 1ª ordem com erro relativo de 6.03%.

Feito o teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido a um nível de confiança de 95%, verificou-se que era válida a hipótese nula (H_0) ou que não existia diferença significativa entre a média do valor experimental e o valor recomendado.

Através da regressão linear para comparação dos resultados encontrados por "FAAS" e "XRF" ao mesmo nível de confiança, verificou-se que ambas as técnicas eram válidas na determinação deste elemento na rocha em estudo isto é, não existe diferença significativa entre os teores de Sr encontrados pelos dois métodos.

A precisão na determinação do elemento no material de referência foi muito boa, com %RSD variando nos intervalos de 0,4 – 3.6% e 1,0 – 6.1% e nas amostras foi de muito boa a boa com % RSD variando no intervalo de 0,3 – 9.3%.

Determinação de Cu por "GFAAS"

12.7. Cobre

Na determinação de Cu pela técnica acima mencionada, a exactidão do método foi controlada com o material de referência calcário KH. Para acompanhar o

desenvolvimento dos erros, foi-se controlando o valor experimental com o recomendado. Optimizadas as condições com o valor de erro relativo de 2.36%, que reflecte uma exactidão muito boa, fez-se a leitura das amostras.

A precisão do aparelho na determinação do elemento no material de referência foi muito boa, com % RSD variando no intervalo de 0,6 – 4.5% e de muito boa a boa em todas as soluções – amostra com % RSD variando no intervalo de 0,6 – 10.3%.

A um nível de confiança de 95% verificou-se através da regressão linear que não existe diferença significativa entre os teores de Cu encontrado por “GFAAS” e “XRF”.

Determinações por “FC”

12.8. Potássio

Na calibração do aparelho usou-se o método de calibração normal e padrões analiticamente puros, contendo apenas o anólito e o ácido usado no ataque final dos materiais estudados. A curva de calibração que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de 2ª ordem (função quadrática). Tendo-se verificado um erro relativo de 3.34%, referente ao material de referência calcário KH. Confirmou-se a boa exactidão deste método na determinação de K na rocha estudada, visto ser um elemento com baixo potencial de ionização.

Conforme os resultados estatísticos apresentados na tabela 20 $t_{crit} > t_{cal}$ o que significa que a um nível de confiança de 95% não existe diferença significativa entre o valor médio experimental e o recomendado ou certificado.

Feita a regressão linear para comparação dos resultados encontrados por FC e “XRF” a um nível de confiança de 95%, foi válida a hipótese nula (H_0) verificando-se que não existe diferença significativa entre os teores de K encontrados pelos dois métodos.

12.9. Sódio

Na determinação de Na, durante a calibração do aparelho, o valor do sinal de emissão lido, quando interpolado na curva de calibração normal, correspondeu aproximadamente ao dobro do valor da concentração recomendada no material de referência calcário KH, com o erro relativo de cerca de 78%. indicando claramente haver problemas de contaminação deste metal no material de referência.

Este facto constatou-se mesmo depois de várias tentativas com os padrões, quer contendo apenas anólito e o ácido usado no ataque final, quer contendo o tampão de ionização.

O mesmo problema foi encontrado na determinação de Na por "XRF" em que se obteve um erro relativo de cerca de 93%, evidenciando a contaminação do material de referência pelo Na.

Os resultados obtidos por FC e "XRF" são claramente diferentes.

Os teores de alguns metais determinados neste trabalho em mármore de algumas regiões nacionais e internacionais estão no anexo III.

13. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho no qual foi feita a determinação de elementos maiores e –traço tendo como regiões alvo as de Chíduè e M'panda Uncua na província de Tete, foi possível tirar as seguintes conclusões:

- Os mármore são bem solúveis na mistura ácida $H_2O : HNO_3 : HClO_4$ na proporção de 0.5 : 1 : 2 respectivamente em apenas uma e única evaporação.
- Os metais em causa são determináveis por “AAS” obedecendo às condições mencionadas ao longo do relatório.
- A exactidão dos métodos e a precisão dos aparelhos usados nas determinações dos metais estudados foi de muito boa a boa, com % de erros relativos e %RSD variando nos intervalos de 0,30 – 6.03% e de 0,07 – 10.3% respectivamente.
- Na comparação dos resultados obtidos com os valores certificados, no material de referência, não houve diferença significativa entre os dois valores para os metais estudados exceptuando o caso do Na, o que significa que os métodos escolhidos são válidos para a determinação dos elementos em causa nos mármore estudados.
- A comparação dos resultados encontrados por “AAS” e “FC” com os encontrados por “XRF,” também não mostrou existir diferenças significativas entre os valores, para a maior parte dos metais estudados excepto para o Mg e o Na, o que significa que quer os métodos escolhidos quer “XRF” são válidos para a determinação dos metais estudados nas amostras em causa.
- De acordo com os teores de Ca, Si e Mg obtidos na amostra *MP-RO-017* concluiu-se que esta amostra não é *mármore*, pois na sua composição química apresenta elevados teores de Si e baixos teores de Ca e Mg, os quais indicam haver muita sílica e pouca calcite e dolomite na sua mineralogia, o que devia ser o

contrário caso se tratasse de mármore. Assim deverá ter havido um engano na selecção ou na designação desta rocha.

- Contudo os teores dos óxidos dos metais encontrados nas amostras não fogem dos já determinados em mármore doutras regiões do país, com a excepção do teor de magnésio que se mostrou muito elevado quando comparado com o das referidas regiões.

14. RECOMENDAÇÕES

Aos utentes do trabalho recomenda-se que:

- Se tente solubilizar as amostras com volumes de ácidos mais reduzidos que os aqui usados. Por ex. 4mL da mistura ácida usada e 5mL de HF.
- Se volte a determinar o Mg usando outro material de referência, pois o teor deste metal encontrado nas amostras é cerca de 25 vezes superior ao teor esperado no material de referência calcário KH, que era o único material de referência de calcário disponível para a realização deste trabalho.
- Se determine o Na usando outro material de referência adequado para confirmar o problema de contaminação evidenciado neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Afonso, R. S. (1978). A Geologia de Moçambique. Notícia explicativa da carta geológica de Moçambique, 1/2000000, Dir. Ser. Geol. Minas, Maputo, 2ª edição, 157 p
- [2] Afonso, R. S. e Marques, J. M. (1998). Recursos minerais de Moçambique, Inst. Invest. Cient. Tropical, Dir. Nac. Geol. Maputo, Lisboa, 2ª edição, 150 p.
- [3] Ametec material analysis division, LTD, (2006). Spectro Analytical Instruments Xepos, Cape Town – Za, pp. 1 – 10.
- [4] Bradley, F.(1999). L'Escavazione del marmo, manuale técnico-comerciale, 3ª edição, editora Promorama Srl, Espanha, pp. 13 – 15.
- [5] Branco, C. (2001). Determinação de elementos-traço em rochas graníticas por Espectroscopia de Absorção Atómica (“AAS”), Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 10 – 12.
- [6] Butcher, D. J. e Sneddon, J. (1998). A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, vol. 149, Editor J. D Winefordner, New York, pp. 215 – 222.
- [7] Cardoso, T. P. (2008). Caracterização geológica de Tete – M'panda Uncua, uma contribuição para o conhecimento dos metais básicos, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Geologia, UEM, Maputo, 32 p. (por defender)
- [8] Coelho, A. V. P. e Moura, A. R. (1969). Boletim dos Serviços de Geologia e Minas, O complexo gabro – anortosito de Tete. Contribuição para o conhecimento das grés costeiras do sul do Save, Serviço de Geologia e Minas de Moçambique, 35 p.

- [9] Cramer, T; Germann, K. e Helmeyer, W. (2002). Composition of marble in rocks, Berlin, www.simpvulc2005.ggf.br/nukleo/pdfs/0046_simpo_vulc_final.pdf – acesso em 09 de Outubro de 2007.
- [10] Ewing, G. W. (1972). Métodos instrumentais de análise química, Vol. 1, Edgar Blucher Ltda, São – Paulo, pp. 160 – 182, 226 – 252.
- [11] Fernandez, M. A., Tanizaka. K., Barracos, P. R. G., Lacerda, L. D. e Abrão, J. J. (1991). Teores de metais pesados nas lagoas costeiras do estado do Rio de Janeiro, I Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, São Paulo – Brasil, 380 – 385.
- [12] Feuertein, M.; Schummer, G. e Kraus, B. (1998). The simultaneous GFAAS determination of various elements at ultratrace levels in ultrapure acids and photoresist stripper solution, Atomic Spectroscopy, 19, 1 – 5.
- [13] Furman, N. H. (1962). Standard methods of Chemical analysis, 6th ed, vol. 1, D. Van Nostrand company, Inc. New York, pp 714 – 735
- [14] Governo da República de Moçambique, Ministério dos recursos minerais (1984). Projecto de Investigação mineral-relatorio final, Hunting Geology and geophysics limited, England, pp. 66 – 69.
- [15] Gundana, H. M. A. (2004). Determinação de Alumínio, Ferro, Manganês e Titânio em rochas graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp 9 – 22.
- [16] Humberto, J. P. G. (2000). Exploração subterrânea de mármore, aspectos geotécnicos, Dissertação para a obtenção do grau de mestre em Georecursos área de Geotecnia, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa pp 13 – 17.

- [17] Jeffery, P. G. Chemical Methods of Rocks analysis, vol.36, 1st edition, Pergamon press, Oxford, pp. 308 – 310.
- [18] Jonas, S. P. (2006). Determinação de Alumínio, Manganês, Ferro, Cálcio e Magnésio em piroxenitos por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 7 – 31.
- [19] Kin, F. D. (1996). Manual de estatística aplicada à química analítica, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp. 14 – 57.
- [20] Kin, F. D. (2005). Manual de Química Analítica para o curso de Geologia, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp. 65 – 69.
- [21] Kin, F. D. e Sumburane, E. (2001). Optimização de alguns parâmetros instrumentais na determinação de Rubídio por espectrofotometria de absorção atômica usando o forno de grafite, Actas do VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Faro, pp 683 – 685.
- [22] Manhiça, A. (2001). Determinação de Cu e Sr em Piroxenitos por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 7 – 23.
- [23] Marques, J. M. (1974). Carta de jazigos e ocorrência de minerais, Imprensa Nacional de Moçambique, Lourenço Marques, 32 p.
- [24] Martins, S. Molin, J e Navarro, M. C. (2001). Composição química dos mármores, Lisboa, www.marvisa.com/po/materials.php3detail=0479402682 – acesso em 09 de Outubro de 2007.

- [25] Melezhik, V. A. Roberts, D. Fallick, A. E. Gorokhov, I. M. e Kusnetzov, A. B. Industrial Application of metals, Moscovo, www/nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01920.html. – acesso em 10 de Outubro de 2007.
- [26] Miller, J. C. e Miller, J. N. (2000). Statistics for analytical chemistry, 4th edition, Ellis Horwood limited, England, pp. 29 – 32, 114 – 130, 271.
- [27] Novela, C. M. E. (2008). Determinação de elementos maiores e –traço por Espectrofotometria de Absorção Atômica (“AAS”) em gabros da provincia de Tete, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, p. 23
- [28] Sá, F., Machado, E. C. e Ângulo, J. R. (2003). Determinação dos elementos maiores e -traços em rochas, Paraná, www.meioambiente.pro.br/arpoador/rochas.html – acesso em 10 de Outubro de 2007.
- [29] Shimadzu, C. (2000). Instruction manual AA- 6800 series, analytical instrument Division, Kyoto Japan, pp 4.1 – 6.27
- [30] Skoog, D. A., Holler, F. J. e Nieman, T. A. (1998). Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 206 – 227.
- [31] Skoog, D. A. e Leary, J. J. (1998). Principles of Instrumental Analysis, 4th Edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 201 – 223.
- [32] Sumburane, E. I. (2004). Caracterização Petrográfica e Geoquímica dos granitóides de Manica, Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Ciências, 85 p.
- [33] Uaila, E. D. (2006). Determinação de Cr, Co, Ni e V em Granitóides por Espectro fotometria de Absorção atômica com Atomização por forno de Grafite, Trabalho de Licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 21-22.

[34] Václav, G. C. (1984). Industrial minerals of Mozambique, Geol. Inst. Belgrad, Prague - Czechoslovakia, pp.236 – 250.

[35] Rothery, E (Ed). 1998. Flame Atomic Absorption Spectrometry, Varian Australia Pty, Ltd, Australia, pp. 6 – 7, 19, 23 e 38.

[36] Rothery, E. (Ed) 1998. Analytical methods for Graphite Tube Atomizers, Varian Australia Pty, Ltd, Australia, 193 p.

[37] Rothery, E. (Ed) 1991. Operation Manual, Varian Australia Pty, Ltd, Australia pp. 65-129.

[38] Vogel, A. (1992). Análise química quantitativa, 5ª edição, editora Guanabara Koogan S. A. Londres, pp. 629-632.

ANEXOS

(Páginas A-1 a A-8)

ANEXO I

Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.

Alumínio

Tabela A- 1: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Al.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	22.6	0.0005
Padrão ₁	10.0000	1.4	0.0901
Padrão ₂	40.0000	1.1	0.1828
Padrão ₃	80.0000	1.3	0.3317

RSD%: desvio - padrão relativo

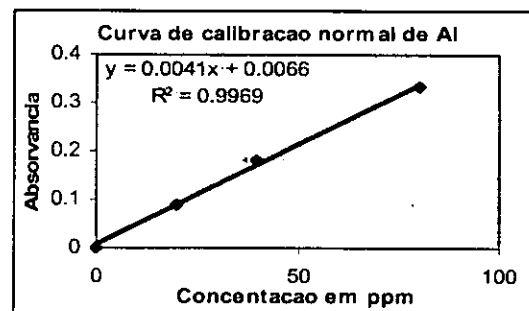


Fig. A- 1: curva de calibração normal de Al.

Cálcio

Tabela A- 2: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Ca.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	25.9	0.0041
Padrão ₁	1.0000	3.7	0.0214
Padrão ₂	2.0000	4.1	0.0506
Padrão ₃	3.0000	2.0	0.0825

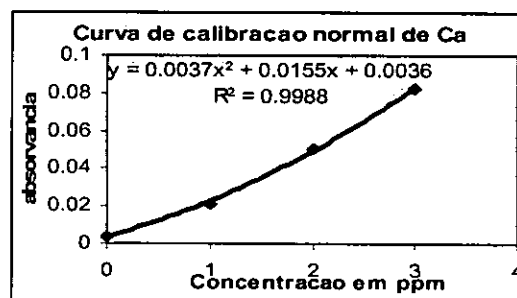


Fig. A- 2: Curva de calibração normal de Ca.

ANEXO I (Cont.)

Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.

Ferro

Tabela A- 3: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Fe.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	7.6	0.0061
Padrão ₁	3.0000	0.2	0.0647
Padrão ₂	6.0000	2.1	0.1275
Padrão ₃	9.0000	1.7	0.1913
Padrão ₄	12.0000	2.2	0.2470

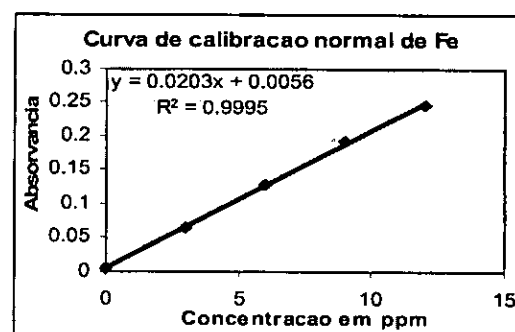


Fig. A- 4: Curva de calibração normal de Fe.

Magnésio

Tabela A- 4: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Mg.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	31.4	0.0017
Padrão ₁	0.20000	0.9	0.2433
Padrão ₂	0.60000	0.4	0.5459
Padrão ₃	1.0000	1.8	0.8803

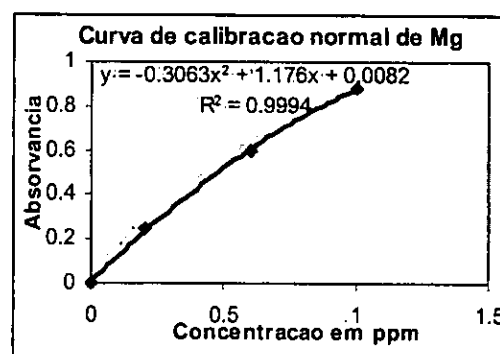


Fig. A- 4: Curva de calibração normal de Mg.

ANEXO I (Cont.)

Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.

Manganês

Tabela A- 5: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Mn.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	30.1	0.0047
Padrão ₁	1.0000	1.0	0.0486
Padrão ₂	3.0000	0.3	0.1414
Padrão ₃	5.0000	0.4	0.2276

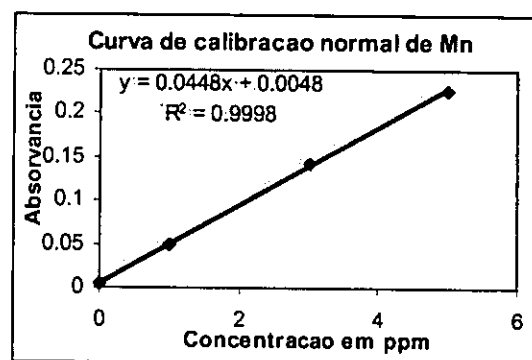


Fig. A- 5: Curva de calibração normal de Mn.

Titânio

Tabela A- 6: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Ti.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	9.0	0.0014
Padrão ₁	1.0000	9.2	0.0022
Padrão ₂	5.0000	8.0	0.0113
Padrão ₃	10.0000	6.8	0.0219
Padrão ₄	15.0000	3.1	0.0310

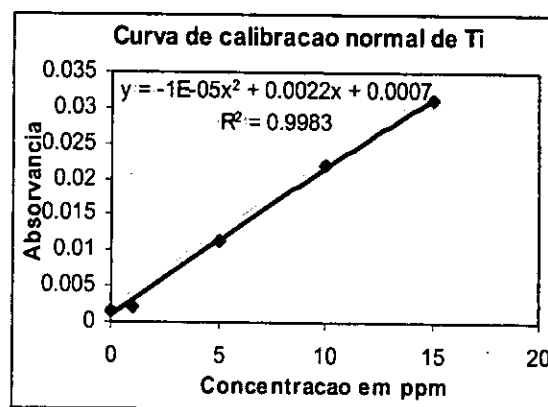


Fig. A- 6: Curva de calibração normal de Ti

ANEXO I (Cont.)

Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.

Rubídio

Tabela A- 7: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Rb.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	11.5	0.0098
Padrão ₁	0.1000	3.7	0.0200
Padrão ₂	0.2000	4.1	0.0314
Padrão ₃	0.4000	1.9	0.0648

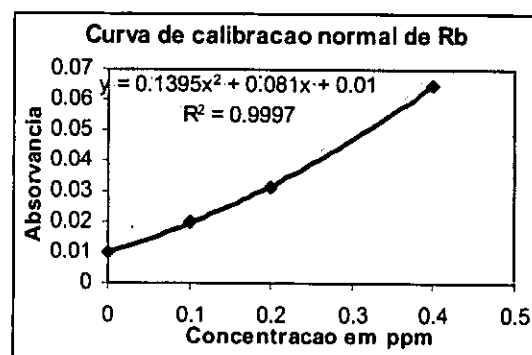


Fig. A- 7: Curva de calibração normal de Rb.

Estrôncio

Tabela A- 8: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Sr.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	1.1	0.0292
Padrão ₁	0.5000	3.0	0.0507
Padrão ₂	1.0000	1.4	0.1008
Padrão ₃	2.0000	1.1	0.1815
Padrão ₄	3.0000	1.8	0.2576

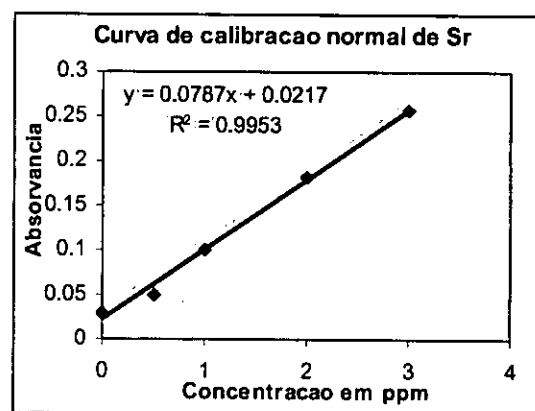


Fig. A- 8: Curva de calibração normal de Sr.

ANEXO I (Cont.)

Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.

Cobre

Tabela A- 9: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Cu.

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	-	0.0010
Padrão ₁	3.3300	2.4	0.3980
Padrão ₂	6.6700	0.6	0.6340
Padrão ₃	10.0000	0.3	0.8490

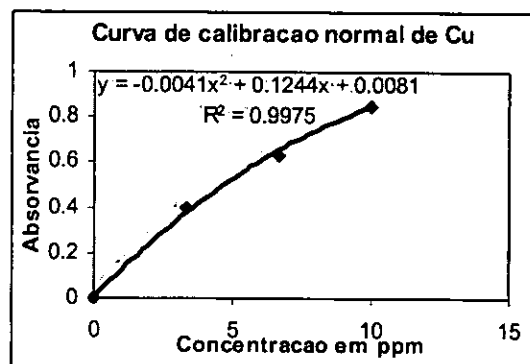


Fig. A- 9: Curva de calibração normal de Cu.

Potássio

Tabela A- 10: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de K.

Solução	Concentração (mg/L)	Sinal de Emissão
Branco	0.0000	0.0000
Padrão ₁	1.0000	0.8000
Padrão ₂	5.0000	4.5000
Padrão ₃	10.0000	10.1000

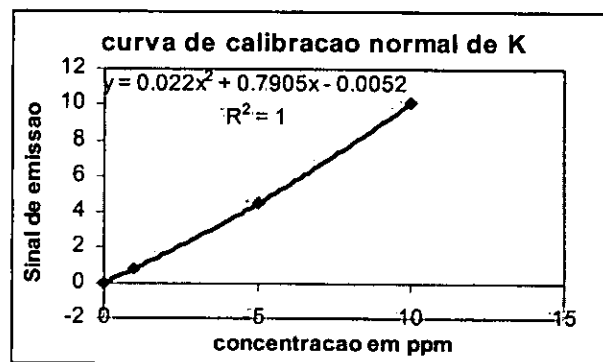


Fig. A- 10: Curva de calibração normal de K.

ANEXO I (Cont.)

Absorvâncias e %RSD para as soluções-padrão e curvas de calibração dos elementos determinados.

Sódio

Tabela A- 11: Absorvâncias das soluções-padrão da curva de calibração de Na.

Solução	Concentração (mg/L)	Sinal de Emissão
Branco	0.0000	0.0000
Padrão ₁	3.0000	2.1000
Padrão ₂	5.0000	3.4000
Padrão ₃	10.0000	6.5000
Padrão ₄	20.0000	11.1000
Padrão ₅	30.0000	15.1000

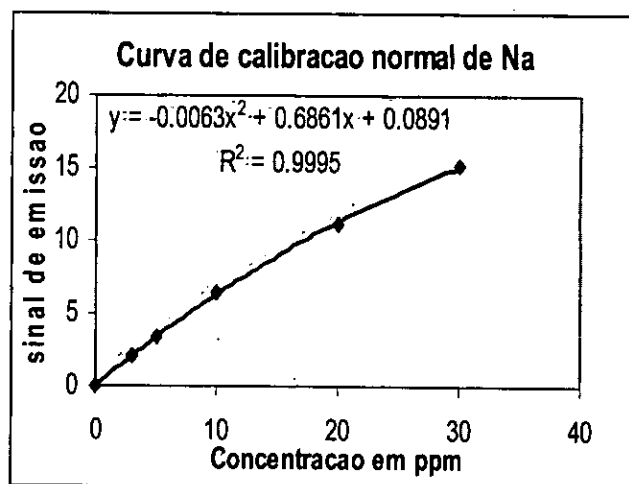


Fig. A- 10: Curva de calibração normal de Na.

ANEXO II

Dados estatísticos para a calibração dos elementos determinados.

Tabela A-12. Valores de $s_{y/x}$, b e L_D para os elementos analisados.

Elemento	$s_{y/x}$	b	L_D (ppm)
Al	0.0256	0.0410	1.92
Ca	0.0054	0.0264	0.61
Fe	0.0024	0.0203	0.35
Mg	0.0359	0.8550	0.13
Mn	0.0019	0.0448	0.13
Ti	0.0007	0.0020	1.05
Rb	0.0035	0.1389	0.076
Sr	0.0075	0.0787	0.29
Cu	0.0681	0.0833	2.5
K	0.3179	1.0113	0.93
Na	0.6514	0.4980	3.9

O limite de detecção de Cu está apresentado em ppb.

ANEXO III

Teores dos óxidos dos elementos maiores determinados em mármore de algumas regiões de Moçambique e Europa.

Teores dos óxidos dos elementos maiores determinados em mármore de algumas regiões de Moçambique.

Tabela A-13. Teores dos elementos maiores determinados em mármore da formação de Bárue em Sofala e Manica. [34]

Amostra	Óxido %(p/p)							
	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
1	56.20	0.31	0.05	0.05	0.27	0.02	0.03	0.02
2	34.77	1.00	0.03	0.13	1.12	26.68	6.19	0.05

1- Mármore calcítico puro

2- Mármore com cerca de 30% de quartzo, moscovite e feldspato.

Teores dos óxidos dos elementos maiores determinados em mármore de algumas regiões da Europa.

Tabela A-14. Teores dos elementos maiores determinados em mármore de Murcia - Espanha. [9]

Óxido	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
%(p/p)	45.71	0.94	0.07	0.17	0.08	0.12	0.00	0.01

Tabela A-15. Teores dos elementos maiores determinados em mármore "Rosa lagoa" de Portugal. [24]

Óxido	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
%(p/p)	53.72	0.54	0.06	0.18	0.19	1.47	0.64