

# Análise química de cal para construção civil por espectrometria de fluorescência de raios X

*Chemical analysis of lime for building by means of X-ray fluorescence spectrometry*

Sérgio Soares de Lima<sup>ab\*</sup>, Fabiano Ferreira Chotoli<sup>ac</sup>

a Laboratório de Materiais de Construção Civil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

b Programa de Pós-Graduação do IPT em Habitação: Planejamento e Tecnologia

c Mestrado Profissional em Habitação: Planejamento e Tecnologia – IPT

\*E-mail: sergiolima@ipt.br

### Palavras-chave:

cal hidratada; calcário; cal virgem; fluorescência de raios X.

### Keywords:

hydrated lime; limestone; virgin lime; X-ray fluorescence

## Resumo

Há muitos anos, as análises químicas de amostras de cal hidratada fazem parte da rotina de ensaios no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) do IPT, realizados conforme a norma NBR 6473, por via úmida ou via clássica. Habitualmente, para a caracterização química completa de uma única amostra de cal, cerca de 30 horas de trabalho de um técnico de laboratório é requerido. Com o objetivo de reduzir o tempo de análise e dar subsídios para o meio técnico para tomada de decisão, o LMCC buscou a metodologia da espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) como uma alternativa ao método da norma brasileira vigente. Este trabalho apresenta os resultados de análises por FRX, realizadas de acordo com a NBR 6473, de diferentes tipos de cal e de testes de significância por *t-Student* os quais confirmam a viabilidade do uso dessa técnica como um método alternativo, propiciando a redução do tempo de análise, a determinação de outros elementos químicos e a eliminação do uso de reagentes químicos.

## Abstract

For many years, chemical analyzes of hydrated lime samples have been carried out in accordance with the NBR 6473 standard at the Construction Materials Laboratory – Center for Infrastructure Technology of IPT. Typically, an average of 30 hours of a technician labor is required for the chemical characterization of a single lime sample. In order to achieve a reduction of the analysis time, the Laboratory selected the X-ray fluorescence spectrometry as an alternative methodology to be used as an optional method of the current Brazilian standard. This work presents the results obtained by X-ray fluorescence spectrometer, performed according to NBR 6473 of different types of lime as well as the results of tests of significance by t-Student analyzes. The feasibility of using this technique as an alternative method was confirmed because it provides a reduced analysis time, the possibility of the determination of other chemical elements and the elimination of chemical reagents.

## 1 Introdução

A norma NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b) – “Cal virgem e cal hidratada – Análise química” prescreve os métodos para as determinações de umidade, perda ao fogo, sílica mais resíduo insolúvel ( $\text{SiO}_2 + \text{RI}$ ), sesquióxidos ( $\text{R}_2\text{O}_3$ )<sup>a</sup>, óxido de cálcio total ( $\text{CaO}_t$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), anidrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ), anidrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), anidrido carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_d$ ). Essas determinações visam subsidiar a classificação química da cal hidratada e da cal virgem, conforme indicada na *Tabela 1* e *Tabela 2*.

Tabela 1 - Limites da NBR 7175, por tipo de cal hidratada (CH)

Determinações	CH-I	CH-II	CH-III	
Anidrido carbônico ( $\text{CO}_2$ )	Na fábrica	≤ 5 %	≤ 5 %	≤ 13 %
	No depósito	≤ 7 %	≤ 7 %	≤ 15 %
Na base do material original: - Óxidos não hidratados ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ )	≤ 10 %	≤ 15 %	≤ 15 %	
Na base de não voláteis: - Óxidos totais ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ )	≥ 90 %	≥ 88 %	≥ 88 %	

Fonte: adaptado pelos autores com dados da NBR 7175 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2003c)

<sup>a</sup> Óxido que contém três átomos de oxigênio combinados com dois átomos do outro constituinte da molécula, óxido de fórmula geral  $\text{X}_2\text{O}_3$ , por exemplo:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A norma americana C114 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018) indica que o resíduo chamado de ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou  $\text{R}_2\text{O}_3$  pode incluir a coprecipitação de pequenas quantidades de titânio e fósforo, além disso, pouco ou nenhum manganês pode ser precipitado.

Tabela 2 - Limites da NBR 6453, por tipo de cal virgem

Determinações		Cal virgem especial (CV-E)	Cal virgem comum (CV-C)	Cal virgem em pedra (CV-P)
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> )	Na fábrica	≤ 6,0 %	≤ 12,0 %	≤ 12,0 %
	No depósito	≤ 8,0 %	≤ 15,0 %	≤ 15 %
Óxidos totais na base não volátil (CaO <sub>total</sub> + MgO <sub>total</sub> )		≥ 90,0 %	≥ 88,0 %	≥ 88,0 %
Água combinada	Na fábrica	≤ 3,0 %	≤ 3,5 %	≤ 3,0 %
	No depósito	≤ 3,6 %	≤ 4,0 %	≤ 3,6 %

Fonte: adaptado pelos autores com dados da NBR 6453 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2003a)

Na experiência do LMCC para a caracterização química de uma amostra de cal hidratada, conforme a NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b), emprega-se cerca de 30 horas de atividades de um analista de laboratório para a execução dos ensaios. O laboratório tendo como um de seus objetivos a melhoria contínua, buscou como metodologia alternativa a técnica de análise por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) com amostras fundidas. E, assim, com a utilização do equipamento de FRX, obteve a redução significativa do tempo de análise, pois a caracterização química de uma amostra de cal foi finalizada em cerca de cinco horas, incluindo-se os ensaios de umidade, perda ao fogo e anidrido carbônico (CO<sub>2</sub>) que são determinados segundo a NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b). Esse trabalho apresenta os resultados obtidos na análise em seis materiais diferentes (calcário, cal virgem e cal hidratada de natureza calcítica e dolomítica) por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X com amostras fundidas e alguns ensaios específicos executados pela NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b), evidenciando-se que a metodologia por fluorescência de raios X, conforme diretrizes gerais da NBR 14656 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001) e da norma 29581-2 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2010), com amostra fundida, pode ser uma alternativa tecnicamente viável à análise química completa por via úmida, executada inteiramente de acordo com a NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b).

## 2 Procedimento metodológico

### 2.1 Metodologias utilizadas

Na análise química, conforme a NBR 7175 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003c), são adotados métodos gravimétricos, ataques ácidos, permanganometria (titulométrico) e gasométrico para as determinações de umidade, perda ao fogo, sílica + resíduo insolúvel ( $\text{SiO}_2 + \text{RI}$ ), óxidos de cálcio ( $\text{CaO}$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ), sesquióxidos ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ), anidrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) e anidrido carbônico ( $\text{CO}_2$ ) (GUIMARÃES, 1997). Embora sejam considerados métodos precisos e seletivos, possuem inconvenientes, tais como a utilização de reagentes químicos, equipamentos calibrados, equipe de técnicos treinados nessas metodologias e tempo para obtenção dos resultados.

A análise quantitativa por fluorescência de raios X (FRX) apresenta-se como um método alternativo para diminuição do tempo de análise e diminuição do emprego de reagentes na análise de uma cal hidratada ou uma cal virgem.

Na análise por FRX, o conceito básico da técnica consiste no uso de espectrômetros com uma fonte de radiação, uma amostra e um sistema de detecção. Em espectrômetros de energia dispersiva (EDXRF) com fonte de raios X que atua como fonte que irradia em uma amostra diretamente, a fluorescência originária da amostra é medida com um detector de energia dispersiva. Esse detector é capaz de medir as energias de diferentes tipos de radiação que são características da amostra. O detector consegue separar a radiação de diferentes elementos presentes na amostra. Essa separação é conhecida como dispersão (BUHRKE; JENKINS; SMITH, 1998).

Para esse trabalho foram realizadas as seguintes etapas para obtenção de curvas de calibração:

- seleção de padrões de referência para as curvas de calibração, ou seja, padrões internos, padrões IPT (28, 38, 42, 46) e padrões NIST (1016, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639);
- calcinação dos padrões e amostras para obtenção de 1 g de material calcinado. Em atenção à recomendação de Chotoli, Fonseca e Quarcioni (2013), foram tomados cuidados especiais na determinação de perda ao fogo de cal hidratada para evitar eventuais ganhos de massa, antes da pesagem para a preparação da amostra fundida, devido à hidratação do material ao ser exposto ao meio ambiente;
- fusão do material a partir de 1 g do material calcinado com 6,75 g de fundente à base de mistura de fundentes (66,67 % de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 32,83 % de  $\text{LiBO}_2$  e 0,70 % de  $\text{LiBr}$ ) para obtenção da amostra fundida utilizando máquina de fusão Claisse com cadinhos e moldes de platina acoplados (CLAISSE, 2000);
- para a leitura utilizou-se espectrômetro de fluorescência de raios X marca Malvern Panalytical modelo Minipal Cement e o guia geral da Panalytical Ltd. Minipal (2009).

As amostras selecionadas de calcário calcítico, calcário dolomítico, cal hidratada calcítica, cal hidratada dolomítica, cal virgem calcítica e cal virgem dolomítica foram submetidas ao mesmo tratamento para leitura no equipamento utilizando-se a curva de calibração obtida.

## 2.2. Parâmetros e técnicas estatísticas aplicadas na validação do método

Foram adotados os parâmetros analíticos e/ou estatísticos de seletividade, exatidão e precisão para a validação das determinações. A seguir, estão descritos os parâmetros, bem como a técnica estatística adotada e o critério de aceitação dos resultados.

### 2.2.1 Seletividade

A seletividade foi considerada satisfatória ao atender aos seguintes itens: indicação em normas técnicas de análise química de cal hidratada, tanto em nível nacional como internacional; proficiência do laboratório na seleção de métodos analíticos, com participação em programas interlaboratoriais, e em Comitês de Estudos específicos da ABNT.

### 2.2.2 Exatidão

A exatidão foi avaliada a partir de ensaios de recuperação, sendo que é definida como a proporção do teor da espécie química de interesse que é extraída e o teor determinado pelo método analítico (JORNADA; PIZZOLATO, 2007). Essa espécie química está presente ou adicionada, propositalmente, no material a ser analisado. A recuperação analítica é calculada conforme *Equação 1*:

$$\text{Recuperação analítica} = \frac{\text{Resultado analítico}}{\text{Valor de referência}} \quad (1)$$

### 2.2.3 Precisão

A precisão foi avaliada a partir dos resultados de média ( $M$ ), desvio-padrão ( $DP$  ou  $s$ ), intervalo de confiança para a média ( $ICM$ ) e teste de significância por t-Student. O intervalo de confiança para a média foi calculado conforme a *Equação 2*:

$$ICM = t_{3-2;2,5} \times \sqrt{2} \times DP, \text{ onde } t_{3-2;2,5} = 4,303 \quad (2)$$

Para o teste de significância por t-Student, (*Equações 3 e 4*), ao se comparar os resultados de referência com os resultados analíticos obtidos e variando-se os teores de perda ao fogo, utilizou-se o teste de hipótese ao nível de significância de 5 % (*Equação 5*):

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 + 2}} \quad (3)$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{\left(\frac{1}{n_1}\right) + \left(\frac{1}{n_2}\right)}} \quad (4)$$

$$t_{\text{crítico}} = t_{3+3-2;2,5} = 2,776 \quad (5)$$

Sendo:

$S_p$  = desvio-padrão da população;

$n_1$  e  $n_2$  = quantidade de dados dos dois grupos, respectivamente;

$X_1$  e  $X_2$  = médias de resultados dos dois grupos, respectivamente;

$S_1$  e  $S_2$  = desvio-padrão dos dados dos dois grupos, respectivamente.

Dessa forma, rejeita-se a hipótese dos valores serem semelhantes se  $t_{\text{calculado}} > 2,776$ .

## 2.3 Estimativas da incerteza dos ensaios

A estimativa da incerteza de medição, conforme o guia Eurachem (2002) define quatro etapas para a determinação da incerteza de um dado método analítico. As etapas utilizadas e suas definições são:

Etapa 1 - especificação do mensurando: declaração do que é medido, incluindo-se a relação entre o mensurando e as grandezas de entrada;

Etapa 2 - identificação das fontes de incerteza: relação das possíveis fontes de incerteza, incluindo-se aquelas que contribuem para a incerteza dos parâmetros de relação estabelecida na Etapa 1. Dessa forma, pode ser montado um diagrama de causa e efeito;

Etapa 3 - quantificação dos componentes de incerteza: medida ou estimada a partir da dimensão do componente de incerteza associado a cada fonte potencial de incerteza identificada;

Etapa 4 - cálculo da incerteza combinada: associação das contribuições quantificadas na Etapa 3, a fim de estimar a incerteza total. As contribuições devem ser expressas como desvios padrão e combinadas conforme regras apropriadas.

A relação geral entre a incerteza padrão combinada de um valor  $y$  ou  $u(y)$  e a incerteza dos parâmetros independentes da qual ela depende,  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , são determinados de acordo com a *Equação 6*:

$$u(y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum (u(x_i) \frac{\partial y}{\partial x_i})} \quad (6)$$

O coeficiente de sensibilidade é definido como  $(\partial y / \partial x_i)$  e descreve como o valor de  $y$  varia com as mudanças nos parâmetros  $x_i$  e podem ser avaliados, diretamente, por experimentação.

## 3 Resultados e discussão

Os resultados das amostras ensaiadas, em triplicata, por FRX e de acordo com a norma ABNT NBR 6473:2003 e os resultados médios estão apresentados nas *Tabelas 3 e 4*.

Os resultados de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (*Tabelas 5 e 6*) foram avaliados. Adotando-se o Teste  $t$  de Student e variâncias diferentes, com nível de significância de 5 %, quatro graus de liberdade,  $t_{\text{crítico}}$  bi-caudal de 2,7764 (segundo tabela  $t$  Student) e adotando-se as seguintes regras de decisão:

> H<sub>0</sub>: considera-se, estatisticamente, que as médias são iguais, não possuindo diferença significativa;

> H<sub>1</sub>: considera-se, estatisticamente, que as médias não são iguais e que possuem diferença significativa.

Foram calculados na base do material original, os óxidos não hidratados (CaO+MgO) (*Tabela 7*) e na base de não voláteis, os óxidos totais (CaO+MgO) (*Tabela 8*), conforme prescreve a norma ABNT NBR 7175:2003.

Tabela 3 – Resultados das amostras por FRX e pela norma ABNT NBR 6473:2003, em %

Determinações	Calcário calcítico		Calcário dolomítico		Cal hidratada calcítica	
	FRX	NBR	FRX	NBR	FRX	NBR
Umidade	---	0,07	---	0,13	---	< 0,01
Perda ao fogo	---	44,3	---	45,3	---	24,7
Resíduo insolúvel (SiO <sub>2</sub> + RI) <sup>b</sup>	0,33	0,82	3,01	3,37	0,42	0,52
Sesquióxidos (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>	0,11	0,35	0,56	0,91	0,24	0,97
Óxido de cálcio (CaO)	55,4	54,6	30,0	30,1	74,4	73,2
Óxido de magnésio (MgO)	0,23	0,25	21,4	20,7	0,81	0,81
Anidrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> )	0,16	0,03	0,15	0,03	0,19	0,02
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,01	---	0,29	---	0,12	---
Óxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,08	---	0,24	---	0,10	---
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	0,06	---	0,11	---	0,09	---
Óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	0,01	---	0,01	---	< 0,01	---
Óxido de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	< 0,01	---	< 0,01	---	< 0,01	---
Óxido de estrôncio (SrO)	0,08	---	< 0,01	---	0,15	---
Óxido de zinco (ZnO)	< 0,01	---	< 0,01	---	< 0,01	---
Óxido de manganês (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,02	---	0,02	---	0,01	---
Óxido de fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,01	---	0,02	---	< 0,01	---
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> )	---	40,9	---	43,4	---	1,10
Na base do material original: - Óxidos não hidratados (CaO+MgO)	< 0,01	< 0,01	0,20	< 0,01	0,66	< 0,01
Na base de não voláteis: - Óxidos totais (CaO+MgO)	99,9	98,5	94,1	93,0	99,8	98,2

Fonte: elaborado pelos autores

<sup>b</sup> Considera-se apenas SiO<sub>2</sub> pela determinação de FRX.

<sup>c</sup> Considera-se pela FRX o somatório das determinações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Tabela 4 – Resultados das amostras por FRX e pela norma ABNT NBR 6473:2003, em %

Determinações	Cal hidratada dolomítica		Cal virgem calcítica		Cal virgem dolomítica	
	FRX	NBR	FRX	NBR	FRX	NBR
Umidade	---	< 0,01	---	< 0,01	---	< 0,01
Perda ao fogo	---	23,9	---	6,36	---	8,78
Resíduo insolúvel (SiO <sub>2</sub> + RI) <sup>d</sup>	1,33	1,53	0,43	0,65	2,44	2,41
Sesquióxidos (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>e</sup>	0,72	1,52	0,22	0,94	0,44	0,97
Óxido de cálcio (CaO)	57,2	57,9	89,4	91,6	48,0	51,2
Óxido de magnésio (MgO)	15,5	15,3	1,26	1,05	34,9	36,5
Anidrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> )	0,30	0,14	0,28	0,04	0,22	0,06
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,30	---	0,07	---	0,15	---
Óxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,34	---	0,13	---	0,25	---
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	0,10	---	0,15	---	0,07	---
Óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	0,01	---	0,01	---	< 0,01	---
Óxido de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	< 0,01	---	< 0,01	---	< 0,01	---
Óxido de estrôncio (SrO)	0,08	---	0,19	---	0,01	---
Óxido de zinco (ZnO)	< 0,01	---	< 0,01	---	< 0,01	---
Óxido de manganês (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,08	---	< 0,01	---	0,02	---
Óxido de fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,07	---	< 0,01	---	0,03	---
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> )	---	9,41	---	1,95	---	5,92
Na base do material original: - Óxidos não hidratados (CaO+MgO)	15,7	16,0	74,4	76,5	66,5	71,3
Na base de não voláteis: - Óxidos totais (CaO+MgO)	95,5	96,1	96,8	99,0	90,9	96,2

Fonte: elaborado pelos autores

<sup>d</sup> Considera-se apenas SiO<sub>2</sub> pela determinação de FRX.

<sup>e</sup> Considera-se pela FRX o somatório das determinações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabela 5 – Tratamento estatístico dos resultados de óxido de cálcio (CaO), resultados em %

Material	Método	Média	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	ICM	U	$t_{\text{calculado}}$	Avaliação $H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$
Calcário calcítico	FRX	55,4	0,1	0,2	0,9	7,506	Rejeita-se $H_0$
	ABNT	54,6	0,2	0,4	0,5		
Calcário dolomítico	FRX	30,0	0,7	1,8	0,5	0,140	Aceita-se $H_0$
	ABNT	30,1	0,0	0,1	0,4		
Cal hidratada calcítica	FRX	74,4	1,0	2,4	1,2	2,157	Aceita-se $H_0$
	ABNT	73,2	0,0	0,1	0,5		
Cal hidratada dolomítica	FRX	57,2	1,3	3,2	0,9	0,930	Aceita-se $H_0$
	ABNT	57,9	0,0	0,1	0,5		
Cal virgem calcítica	FRX	89,4	1,0	2,6	1,4	3,711	Rejeita-se $H_0$
	ABNT	91,6	0,0	0,1	0,6		
Cal virgem dolomítica	FRX	48,0	1,6	3,9	0,8	3,535	Rejeita-se $H_0$
	ABNT	51,2	0,0	0,1	0,5		

Fonte: elaborado pelos autores

Legenda: ICM: intervalo de confiança para média; U: incerteza expandida baseada em uma incerteza padronizada combinada multiplicada por um fator de abrangência  $k = 2$ , fornecendo um nível da confiança de, aproximadamente, 95 %.

Tabela 6 – Tratamento estatístico dos resultados de óxido de magnésio (MgO), resultados em %

Material	Método	Média	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	ICM	U	$t_{\text{calculado}}$	Avaliação $H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$
Calcário calcítico	FRX	0,23	0,06	0,14	0,08	0,785	Aceita-se $H_0$
	ABNT	0,25	0,02	0,05	0,02		
Calcário dolomítico	FRX	21,4	0,2	0,6	0,23	5,356	Rejeita-se $H_0$
	ABNT	20,7	0,0	0,1	0,03		
Cal hidratada calcítica	FRX	0,81	0,02	0,04	0,08	0,607	Aceita-se $H_0$
	ABNT	0,81	0,01	0,03	0,01		
Cal hidratada dolomítica	FRX	15,5	0,3	0,7	0,18	1,541	Aceita-se $H_0$
	ABNT	15,3	0,0	0,1	0,03		
Cal virgem calcítica	FRX	1,26	0,03	0,07	0,08	5,322	Rejeita-se $H_0$
	ABNT	1,05	0,06	0,15	0,05		
Cal virgem dolomítica	FRX	34,9	0,5	1,3	0,36	5,430	Rejeita-se $H_0$
	ABNT	36,5	0,0	0,1	0,04		

Fonte: elaborado pelos autores

Legenda: ICM: intervalo de confiança para média; U: incerteza expandida baseada em uma incerteza padronizada combinada multiplicada por um fator de abrangência  $k = 2$ , fornecendo um nível da confiança de, aproximadamente, 95 %.

Tabela 7 – Tratamento estatístico dos resultados de óxidos não hidratados (CaO+MgO) na base do material original

Material	Método	Média	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	ICM	U	$t_{\text{calculado}}$	Avaliação $H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$
Cal hidratada calcítica		0,00					
	FRX	1,27	0,66	0,64	1,58	0,08	
		0,72					1,804
	NBR 6473	0,00	0,00	0,0	0,00	0,01	Aceita-se $H_0$
Cal hidratada dolomítica		16,8					
	FRX	15,0	15,7	1,0	2,4	0,18	
		15,3					0,539
	ABNT	16,0	16,0	0,0	0,0	0,03	Aceita-se $H_0$
Cal virgem calcítica		73,40					
	FRX	74,90	74,4	0,9	2,2	0,08	
		74,90					4,097
	ABNT	76,40	76,5	0,1	0,3	0,3	Rejeita-se $H_0$
Cal virgem dolomítica		69,1					
	FRX	65,2	66,5	2,3	5,6	0,36	
		65,2					3,681
	ABNT	71,2	71,3	0,2	0,4	0,04	Rejeita-se $H_0$
	71,2						

Fonte: elaborado pelos autores

Tabela 8 – Tratamento estatístico dos resultados de óxidos totais (CaO+MgO) na base de não voláteis

Material	Método	Média	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	ICM	U	$t_{\text{calculado}}$	Avaliação $H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	
Calcário calcítico	FRX	100,0	99,9	0,1	0,3	0,08	7,955	Rejeita-se $H_0$
		100,0						
		99,8						
	ABNT	98,7	98,5	0,3	0,8	0,02		
		98,5						
		98,1						
Calcário dolomítico	FRX	95,6	94,1	1,6	4,0	0,23	1,280	Aceita-se $H_0$
		92,4						
		94,4						
	ABNT	92,9	93,0	0,2	0,4	0,03		
		93,1						
		92,8						
Cal hidratada calcítica	FRX	98,3	99,8	1,3	3,2	0,08	2,085	Aceita-se $H_0$
		100,5						
		100,6						
	ABNT	98,2	98,2	0,1	0,1	0,01		
		98,2						
		98,3						
Cal hidratada dolomítica	FRX	97,1	95,5	1,4	3,5	0,18	0,746	Aceita-se $H_0$
		94,6						
		94,8						
	ABNT	96,0	96,1	0,1	0,2	0,03		
		96,2						
		96,1						
Cal virgem calcítica	FRX	95,6	96,8	1,1	2,7	0,08	3,451	Rejeita-se $H_0$
		97,5						
		97,4						
	ABNT	99,0	99,0	0,1	0,1	0,05		
		99,0						
		98,9						
Cal virgem dolomítica	FRX	93,5	90,9	2,2	5,5	0,36	4,103	Rejeita-se $H_0$
		89,7						
		89,6						
	ABNT	96,2	96,2	0,0	0,0	0,04		
		96,2						
		96,2						

Fonte: elaborado pelos autores

A partir das análises químicas das amostras: calcário calcítico, calcário dolomítico, cal hidratada calcítica, cal hidratada dolomítica, cal virgem calcítica e cal virgem dolomítica (*Tabelas 3 e 4*), realizadas por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX) e conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (2003b), pode-se concluir que:

- a análise por FRX possibilitou as determinações de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), necessários para os cálculos dos parâmetros para verificação da qualidade da cal, conforme a norma ABNT NBR 6473:2003;
- a análise por FRX possibilitou a identificação de possíveis contaminantes, sem aumento expressivo de tempo, tais como: de anidrido sulfúrico (SO<sub>3</sub>), anidrido silícico (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de estrôncio (SrO), óxido de zinco (ZnO), óxido de manganês (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- na comparação do resíduo insolúvel (SiO<sub>2</sub> + RI), pelas duas técnicas, verificou-se que o resíduo insolúvel é composto quase totalmente de SiO<sub>2</sub>, pois os valores na maioria das análises foram próximos. Assim, os resultados obtidos pela FRX podem ser considerados como um índice para uma estimativa dos resultados obtidos pela norma;
- na comparação dos sesquióxidos (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pelas duas técnicas, verificou-se que R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinado pela FRX é menor em comparação aos resultados determinados por gravimetria. Esta diferença pode estar relacionada às características mineralógicas e/ou outros elementos que incorporaram no resíduo chamado de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois a determinação por FRX considerou a somatória de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Assim, os resultados obtidos pela FRX podem ser considerados como um indicador dos resultados obtidos pela norma;
- a explicação para a diferença superior nos resultados de SO<sub>3</sub> na FRX quando comparados pela via úmida (ABNT) é que a FRX determina enxofre em sua forma total (S e outras formas), enquanto a ABNT NBR 6473:2003 determina-se o SO<sub>3</sub> apenas na forma de sulfato.

No tratamento estatístico dos resultados de óxidos não hidratados (CaO+MgO), na base do material original e, de óxidos totais (CaO+MgO), na base de não voláteis (*Tabelas 7 e 8*), verificou-se que esses dois óxidos, determinados por meio das duas metodologias, possuem incertezas expandidas menores, quando são analisados pela norma ABNT NBR 6473:2003.

Os teores de CaO e MgO das cales hidratadas foram considerados semelhantes após a avaliação do teste de hipótese pelas duas metodologias (*Tabelas 5 e 6*).

Embora os resultados das amostras de cales virgens e calcário pelas duas metodologias indiquem, estatisticamente, que as médias apresentam uma diferença significativa, na avaliação dos resultados dos óxidos não hidratados (CaO+MgO) na base do material original e dos óxidos totais (CaO+MgO) na base de não voláteis (*Tabelas 7 e 8*), as cales hidratadas e o calcário dolomítico foram considerados semelhantes pelas duas metodologias.

## 4 Conclusões

Conclui-se que a metodologia por fluorescência de raios X (FRX) é um método alternativo que pode ser utilizado no controle de qualidade da cal e possibilita: a redução de tempo de análise, redução de técnicas analíticas, redução de equipamentos calibrados e a eliminação de produtos químicos. Cabe ressaltar que a metodologia utilizada pela NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b) é a adotada como método arbitrário devido a sua maior precisão e seletividade, e que o método por fluorescência poderia ser incorporado à referida norma como método alternativo, em futura revisão da norma.

## 5 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *C114 – 18: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*. West Conshohocken: ASTM International, 2018. 33 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14656: Cimento Portland e matérias-primas – Análise química por espectrometria de raios X – Método de ensaio*. Rio de Janeiro, 2001. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6453: Cal virgem para construção civil – Requisitos*. Rio de Janeiro: ABNT, 2003a. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6473: Cal virgem e cal hidratada – Análise química*. Rio de Janeiro: ABNT, 2003b. 31 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7175: Cal hidratada para argamassas – Especificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2003c. 4 p.

BUHRKE, V. E.; JENKINS, R; SMITH, D. K. *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1998. 333 p.

CHOTOLI, F. F.; FONSECA, E. F. L.; QUARCIONI, V. A. Validação da robustez de determinação de perda ao fogo em cal hidratada. In: ENQUALAB – CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA, 2013, São Paulo. *Anais [...]*. São Paulo: Remesp, 2013.

CLAISSE. *Pérola de vidro e soluções para fusão em borato para usuário de Claisse Fluxers*. Rio de Janeiro; Segunda Editora, 2000.

EURACHEM. *Guia EURACHEM / CITAC. QUAM: Determinando a Incerteza na Medição Analítica*. 2 ed. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Metrologia, 2002. 168 p. (versão brasileira). Disponível em: <http://www.quimilab.com.br/PDF-art/Guia%20Eurachem%20em%20Portugu%EAAs.pdf>. Acesso em: 7 abr. 2020.

GUIMARÃES, J. E. P. *A Cal – Fundamentos e aplicações na Engenharia civil*. São Paulo: Pini, 1997. 285 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO/FDIS 29581-2:2010: Cement – Test Methods – Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence*. Geneve: ISO, 2010.

JORNADA, D. H.; PIZZOLATO, M. Sistemática para avaliação da robustez de métodos de ensaio através de projetos de experimentos. In: ENQUALAB – CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA, 2007, São Paulo. *Anais [...]*. São Paulo: Remesp, 2007. 6 p.

PANALYTICAL LTD. MINIPAL. *User's Guide*. 3 ed. Netherlands: Panalytical, Dec., 2009.

DOI 10.34033/2526-5830-v4n13-2

