



# DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DO TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO EM AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO

Amanda Alves Vieira Campos, Bruno Varella Motta da Costa,  
Gilvan Takeshi Yogui

Para fins de referência, este documento pode ser citado como:

Vieira-Campos, A.A.; Costa, B.V.M.; Yogui, G.T. 2017. Determinação gravimétrica do teor de carbonato de cálcio em amostras de solo e sedimento. Procedimento Operacional Padrão OrganoMAR-2017-01, Revisão nº 1. Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 11p.

Os protocolos do OrganoMAR estão disponíveis na internet através do site  
[www.ufpe.br/organomar](http://www.ufpe.br/organomar) (clique em Publicações → Protocolos)



## 1 PROPÓSITO

1.1 Este documento descreve procedimentos empregados na determinação do teor de carbonato de cálcio em amostras de solo e sedimento através de método gravimétrico. Tais procedimentos são rotineiramente utilizados no âmbito do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) do Departamento de Oceanografia (DOCEAN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

## 2 SUMÁRIO DO PROCEDIMENTO

2.1 Aproximadamente 1,0 g de amostra de solo ou sedimento seco é colocado em um tubo de centrífuga e pesado em balança analítica. Cerca de 10 mL de ácido clorídrico (1 M) é adicionado ao tubo de centrífuga com a finalidade de remover todo o carbono inorgânico da amostra (presente na forma de carbonato de cálcio). O tubo é agitado periodicamente ao longo de 24 horas. Depois, a amostra é centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante é retirado. A amostra descarbonatada é lavada com água destilada para remoção de resíduos de ácido clorídrico e cloreto de cálcio. Após centrifugação, o sobrenadante é retirado e a amostra é seca em estufa a 60 °C até atingir peso constante. Por fim, o teor de carbonato de cálcio na amostra é calculado através da diferença de peso antes e depois da descarbonatação.

## 3 REAGENTES, SOLVENTES, VIDRARIA, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

### 3.1 Reagentes e solventes

3.1.1 Ácido clorídrico (CAS: 7647-01-0; qualidade: PA ou equivalente; Ácido clorídrico 37%, Química Moderna cód. QMA0000112090 ou QMG0000412090 ou equivalente).

3.1.2 Água destilada

### 3.2 Listagem de vidrarias

3.2.1 Balão volumétrico (rolha de vidro, 500 mL)

3.2.2 Funil analítico (6,5 cm de diâmetro)

3.2.3 Proveta volumétrica (50 mL)

3.2.4 Recipiente de vidro âmbar (1 L)

3.2.5 Tubo de centrífuga de plástico com tampa (50 mL)

3.2.6 Béquer (50 mL)



- 3.2.7 Pipeta Pasteur
- 3.2.8 Dessecador com tampa (30 cm de diâmetro)
- 3.3 Listagem de materiais
  - 3.3.1 Caneta esferográfica
  - 3.3.2 Rótulo de soluções
  - 3.3.3 Durex
  - 3.3.4 Marcador permanente
  - 3.3.5 Bandeja de alumínio
  - 3.3.6 Fita crepe
  - 3.3.7 Estante para tubos de 50 mL
  - 3.3.8 Espátula (aço inoxidável, 20 cm de comprimento)
  - 3.3.9 Papel alumínio
  - 3.3.10 Tetina de silicone
- 3.4 Listagem de equipamentos
  - 3.4.1 Capela de exaustão de gases (SP Labor, modelo SP-150N ou equivalente)
  - 3.4.2 Balança analítica (Shimadzu, modelo AY220 ou equivalente)
  - 3.4.3 Agitador de tubos, tipo vortex (Logen Scientific, modelo LSM56/4-BIV ou equivalente)
  - 3.4.4 Balança semi-analítica (Shimadzu, modelo BL3200H ou equivalente)
  - 3.4.5 Centrífuga de bancada (Nova Instruments, modelo NI 1813 ou equivalente)
  - 3.4.6 Estufa de secagem e esterilização (Thermo Scientific, modelo OGS60 ou equivalente)

## **4 PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO**

### **4.1 Preparação da solução de ácido clorídrico (1 M)**



- 4.1.1** A preparação da solução de ácido clorídrico (HCl) deve ser feita dentro de uma capela de exaustão de gases, com o sistema de exaustão devidamente ligado.
- 4.1.2** O cálculo para preparar a solução diluída de ácido clorídrico é feito a partir da fórmula de diluição de soluções.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Onde:  $C_1$  = concentração da solução concentrada (M)  
 $V_1$  = volume da solução concentrada (mL)  
 $C_2$  = concentração da solução diluída (M)  
 $V_2$  = volume da solução diluída (mL)

- 4.1.3** Aplicando-se a fórmula de diluição para preparar 500 mL ( $V_2$ ) de solução de ácido clorídrico 1 M ( $C_2$ ) a partir de uma solução de ácido clorídrico 12 M ( $C_1$ ), chega-se ao volume de 42 mL.
- 4.1.3.1** O ácido clorídrico geralmente é comercializado em solução com concentração de 37% (m/m). Esta concentração corresponde a 12 M.
- 4.1.3.2** O volume de 500 mL de solução ácida diluída (1 M) é suficiente para descarbonatar um lote analítico com 30 amostras.
- 4.1.3.3** Aproximadamente 10 mL de solução ácida diluída (1 M) são necessários para descarbonatar uma amostra de solo ou sedimento. Prepare o volume de solução adequado ao número de amostras do lote analítico.
- 4.1.4** Para preparar a solução diluída, adicione primeiramente cerca de 250 mL de água destilada em um balão volumétrico de 500 mL.
- 4.1.5** Com o auxílio de um funil analítico, adicione cuidadosamente 42 mL do ácido clorídrico concentrado (12 M) em uma proveta de 50 mL.
- 4.1.6** De forma cuidadosa, transfira o ácido clorídrico concentrado (12 M) da proveta para o balão volumétrico de 500 mL.
- 4.1.6.1** Sempre adicione ácido sobre a água (nunca o contrário). A reação entre ácido e água é exotérmica. Tal reação pode causar um acidente grave no caso de adicionar-se água sobre o ácido. Portanto, **NÃO** adicione o ácido clorídrico concentrado em um balão volumétrico sem água destilada.
- 4.1.7** Complete o balão volumétrico com água destilada até aferir o menisco que marca o volume de 500 mL.
- 4.1.8** Tampe o balão volumétrico com a rolha de vidro e vire-o de cabeça para baixo algumas vezes a fim de homogeneizar a solução.



**4.1.9** Transfira a solução ácida (1 M) para um recipiente de vidro âmbar (1 L) limpo. Imprima o rótulo de identificação de soluções e escreva com caneta esferográfica as informações pertinentes a esta solução. Cole, com auxílio de durex, o rótulo de identificação no recipiente de vidro.

**4.1.9.1** Para encontrar o rótulo de identificação de soluções consulte no Dropbox a pasta intitulada “Rótulos” e abra o arquivo “Rótulos – Soluções e Reagentes.docx”.

**4.1.9.2** Cada solução ácida (1 M) preparada tem validade de 6 meses.

## **4.2 Procedimentos pré-pesagem**

**4.2.1** Separe as amostras que serão descarbonatadas no lote analítico. Estas amostras devem estar devidamente identificadas com seu código ID.

**4.2.2** Escreva o código de identificação das amostras do lote analítico na coluna “ID Amostra” do livro de registro “Teor de Carbonatos”.

**4.2.3** Em uma estante, separe a quantidade de tubos de centrífuga (50 mL) equivalente ao número de amostras do lote analítico. Utilize um marcador permanente para identificá-los ou, se preferir, escreva com uma caneta esferográfica em uma etiqueta feita com fita crepe. Depois de identificados, acondicione-os na estante para tubos na mesma ordem definida no livro de registro “Teor de Carbonatos”.

**4.2.3.1** O manuseio dos tubos de centrífuga em todos os procedimentos deste protocolo deve ser feito com luva nitrílica para evitar contaminação da superfície dos tubos com a oleosidade natural das mãos.


**4.2.4** Separe uma espátula de aço inoxidável e um béquer de 50 mL para auxiliar na pesagem. A espátula será utilizada na pesagem das amostras, portanto certifique-se que a mesma esteja limpa.

**4.2.5** Antes de iniciar a pesagem das amostras de solo/sedimento, é necessário calibrar e verificar a exatidão da balança analítica. Esses procedimentos estão descritos no protocolo OrganoMAR-2012-01.

## **4.3 Pesagem da amostra antes da descarbonatação**

**4.3.1** Abra uma das portas de vidro da câmara de pesagem da balança analítica e coloque o béquer de 50 mL sobre o prato da balança. Feche a porta de vidro e pressione a tecla “TARA”. Certifique-se que o valor “0.0000 g” é exibido na tela.



- 4.3.2** Abra a porta de vidro e coloque um tubo de centrífuga (com a tampa) dentro do béquer que está na balança. Feche a porta de vidro e aguarde o símbolo de estabilidade (  ) aparecer na tela da balança. Registre a massa do tubo somente depois que um mesmo valor permanecer estável por 30 segundos consecutivos na tela. Anote este valor na célula pertinente da coluna “Tubo” do livro de registro.
- 4.3.3** Abra a porta de vidro. Após abrir o tubo, com o auxílio da espátula adicione  $1,0 \pm 0,1$  g de solo/sedimento dentro do tubo de centrífuga.
- 4.3.4** Feche a porta de vidro, tampe o tubo e aguarde a indicação do símbolo de estabilidade na tela. Registre a massa somente depois que um mesmo valor permanecer estável por 30 segundos consecutivos na tela. Anote este valor na célula pertinente da coluna “Total” do livro de registro.
- 4.3.5** Abra uma das portas de vidro da câmara de pesagem da balança. Retire o tubo de centrífuga e recoloque-o na estante. Feche a porta de vidro e certifique-se que o valor “0.0000 g” é exibido na tela.
- 4.3.6** Repita o procedimento descrito entre os itens 4.3.2 e 4.3.5 para pesar as demais amostras.

#### **4.4 Descarbonatação da amostra**

- 4.4.1** Ligue o sistema de exaustão de gases da capela.
- 4.4.2** Retire a tampa do tubo de centrífuga e coloque-a sobre um pedaço de papel alumínio limpo. Em seguida, adicione cuidadosamente ácido clorídrico (1 M) dentro do tubo até a marca de 10 mL. Tampe o tubo de centrífuga.
- 4.4.3** Repita o procedimento descrito no item 4.4.2 para adicionar ácido clorídrico nos demais tubos do lote analítico.
- 4.4.4** Cuidadosamente, agite o tubo de centrífuga no agitador de tubos (tipo vortex). O tempo total de agitação deve corresponder a 1 minuto.
- 4.4.4.1** Na primeira homogeneização, a agitação deve ser feita aos poucos porque a formação de gás carbônico na solução tende a ser mais intensa.
- 4.4.5** Repita o procedimento descrito no item 4.4.4 para agitar os demais tubos do lote analítico.
- 4.4.5.1** A agitação dos tubos contendo as amostras deve ser repetida várias vezes ao longo de 24 horas a fim de aumentar a eficiência do processo de descarbonatação. Sugere-se que a agitação dos tubos seja feita ao menos cinco vezes durante as 24 horas de acidificação.



- 4.4.6 Ao final do processo de decarbonatação leve a estante com os tubos para a mesa da balança semi-analítica.
- 4.4.7 Separe as quatro caçapas de centrífuga específicas para os tubos de 50 mL. Estas permitem a inserção de dois tubos de 50 mL por caçapa.
- 4.4.8 Ligue a balança semi-analítica e tare-a.
- 4.4.9 Coloque uma das caçapas de centrífuga sobre o prato da balança. Em seguida coloque dois tubos de centrífuga em cada orifício da caçapa. Anote a massa registrada pela balança em uma folha de papel.
- 4.4.10 Retire a caçapa com os tubos e tare a balança novamente.
- 4.4.11 Repita o procedimento descrito nos itens 4.4.9 e 4.4.10 com outra caçapa de centrífuga.
- 4.4.12 Compare a massa das duas caçapas, conforme anotação feita na folha de papel. Coloque a caçapa de menor massa sobre a balança e adicione água destilada dentro dos tubos até atingir uma massa semelhante à da caçapa de maior massa. A diferença de massa entre as duas caçapas não deve ser superior a 0,1 g.
- 4.4.13 Retire a caçapa (com os tubos de centrífuga) da balança e tare-a.
- 4.4.14 Repita o procedimento descrito entre os itens 4.4.9 e 4.4.13 para igualar a massa do outro par de caçapas que será colocado na centrífuga. Caso o número de tubos seja ímpar, de forma a sobrar uma caçapa, deve ser colocado na caçapa vazia um tubo de centrífuga com água destilada para igualar a massa das caçapas.
- 4.4.14.1 É extremamente importante que os pares de caçapas com tubos tenham suas massas devidamente pareadas para assegurar o perfeito funcionamento e equilíbrio da centrífuga durante sua operação.
- 4.4.15 Leve as caçapas com os respectivos tubos para a bancada da centrífuga e abra a tampa da mesma. Disponha as caçapas pareadas em braços opostos do rotor da centrífuga. Assim, os pesos no rotor estarão equilibrados para evitar vibrações excessivas e possíveis danos ao equipamento.
- 4.4.16 Feche a tampa da centrífuga e acione a chave vermelha “Geral”. Os mostradores indicarão os parâmetros da última centrifugação.
- 4.4.17 Ajuste o tempo para 5 minutos apertando as teclas ▲ ou ▼ no painel de controle.
- 4.4.18 Ajuste a rotação para 3000 rpm apertando as teclas ▲ ou ▼ no painel de controle.
- 4.4.19 Aperte a tecla “Partida/Parada” para centrifugar as amostras. Quando o ciclo de centrifugação for concluído, soará um bipe na centrífuga.



- 4.4.20** Abra a tampa da centrífuga. Depois que o rotor estiver completamente parado, retire os tubos das caçapas e coloque-os na estante na mesma ordem definida no item 4.2.3.
- 4.4.21** Repita o procedimento descrito entre os itens 4.4.9 e 4.4.20 para parear e centrifugar as demais amostras do lote analítico.
- 4.4.22** Leve a estante com os tubos para a capela e ligue o sistema de exaustão de gases.
- 4.4.23** Retire a tampa do tubo de centrífuga e coloque-a sobre um pedaço de papel alumínio limpo. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur (acoplada a uma tetina de silicone), retire todo o sobrenadante (isto é, o líquido acima do sedimento) de dentro do tubo e despeje-o em um frasco de descarte.
- 4.4.24** Adicione 20 mL de água destilada no tubo contendo a amostra descarbonatada. Tampe o tubo de centrífuga.
- 4.4.25** Agite o tubo de centrífuga no agitador de tubos (tipo vortex) durante 1 minuto para remover resíduos de ácido clorídrico da amostra de solo/sedimento.
- 4.4.26** Repita o procedimento descrito entre os itens 4.4.23 e 4.4.25 para os demais tubos do lote analítico.
- 4.4.27** Leve a estante com os tubos para a mesa da balança semi-analítica. Repita os procedimentos descritos entre os itens 4.4.7 e 4.4.26 para parear a massa dos tubos, centrifugar as amostras e remover o sobrenadante.

#### **4.5 Secagem e pesagem da amostra após a descarbonatação**

- 4.5.1** Coloque a estante com os tubos sobre a bandeja de alumínio. Retire a tampa de todos os tubos de centrífuga. Abra a porta da estufa de secagem de amostra e coloque a bandeja dentro da mesma. Em seguida, feche a porta da estufa.
- 4.5.2** Pressione e segure durante alguns segundos a tecla liga (⏻) no painel da estufa. Após a inicialização do sistema, o visor indicará a temperatura interna da estufa. Ajuste-a para 60 °C e mantenha as amostras nessa temperatura durante 24 horas.
- 4.5.2.1** Os tubos de centrífuga são de plástico. Logo, para preservação dos mesmos, não programe a estufa para temperaturas maiores que 60 °C.
- 4.5.2.2** Para ajustar a temperatura da estufa, pressione a tecla “Menu” duas vezes. O valor da temperatura ficará piscando no visor. Ajuste a temperatura desejada pressionando a seta da direita (▶) para aumentar a temperatura ou a seta da esquerda (◀) para diminuir a temperatura. Finalmente, pressione a tecla “Menu” para confirmar o ajuste.
- 4.5.3** Após 24 horas, retire a bandeja com os tubos de dentro da estufa. Tampe novamente os tubos de centrífuga.





- 4.5.4** Remova a tampa do dessecador e coloque-a de cabeça para baixo sobre a bancada. Coloque a estante com os tubos dentro do dessecador e recolque a tampa sobre o mesmo. Aguarde cerca de 30 minutos ou o tempo necessário para que os tubos e as amostras atinjam a temperatura ambiente.
- 4.5.5** Execute a calibração e a verificação da balança analítica conforme os procedimentos descritos no protocolo OrganoMAR-2012-01.
- 4.5.6** Repita o procedimento descrito nos itens 4.3.1 e 4.3.2 para realizar a primeira pesagem do tubo de centrífuga contendo a amostra descarbonatada. Entretanto, anote a massa registrada na tela da balança na célula pertinente da coluna “Seco 1” do livro de registro.
- 4.5.7** Repita o procedimento descrito no item 4.3.5 para remover o tubo de centrífuga da balança.
- 4.5.8** Repita o procedimento descrito no item 4.3.2 para pesar os demais tubos de centrífuga. Entretanto, anote os valores registrados pela balança nas células pertinentes da coluna “Seco 1” do livro de registro. Entre cada pesagem, remova o tubo de centrífuga da balança conforme descrito no item 4.3.5.
- 4.5.9** Após pesar todas as amostras, destampe os tubos e recolque a bandeja com a estante na estufa conforme descrito no item 4.5.1. Mantenha os tubos na estufa a 60 °C por mais 2 horas para confirmação do peso seco dos mesmos.
- 4.5.10** Retire a bandeja de dentro da estufa após 2 horas de secagem. Tampe os tubos de centrífuga. Repita o procedimento descrito entre os itens 4.5.4 e 4.5.8 para esfriar os tubos em dessecador e realizar a segunda pesagem das amostras secas. Entretanto, desta vez anote os valores das massas nas células pertinentes da coluna “Seco 2” do livro de registro.
- 4.5.11** A diferença entre os valores de pesagem “Seco 1” e “Seco 2” não deve ultrapassar 0,0010 g. Caso os valores de alguma amostra resultem em diferença superior, retorne a mesma para a estufa a 60 °C por mais 2 horas. Após esse período, repita a pesagem da amostra seca na balança analítica. O procedimento de repetição da pesagem deve ser realizado até que a diferença entre os valores dos dois últimos pesos secos seja igual ou inferior a 0,0010 g. Neste caso, assume-se que a amostra atingiu peso constante (isto é, não contém água ou resíduos de umidade).

## 5 CÁLCULOS E CONTROLE DE QUALIDADE

### 5.1 Cálculo do teor de carbonato de cálcio



- 5.1.1** As informações anotadas no livro de registro “Teor de Carbonatos” devem ser inseridas na planilha eletrônica “Teor Carbonatos”. Esta planilha pode ser encontrada na pasta OrganoMAR em qualquer computador do laboratório (clique em “Planilhas Mestre → Teor Carbonatos”).
- 5.1.2** Ao inserir os dados, a planilha calcula automaticamente o teor de carbonato de cálcio das amostras bem como os parâmetros de controle de qualidade do lote analítico. Na coluna “Tubo + Amostra Descarbonatada” da planilha, deve-se inserir o valor correspondente à última pesagem seca da amostra.
- 5.1.3** O arquivo deve ser salvo na pasta OrganoMAR, clicando em “Resultados → Teor Carbonatos”. Ele deve ser nomeado com o código de identificação do lote de análise, conforme especificado no livro de registro “Teor de Carbonatos”.

## 5.2 Controle de qualidade

- 5.2.1** As amostras empregadas no controle de qualidade do lote analítico são branco (BCO) e duplicata (DUP). O código de identificação dessas amostras deve ser retirado do livro de identidades “Controle de Qualidade”.
- 5.2.2** O branco é empregado para demonstrar que os procedimentos de laboratório não introduziram contaminação, nem reduziram ou aumentaram a massa da amostra contida no tubo de centrífuga. O branco deve conter uma amostra de sedimento que já foi exaustivamente descarbonatada.
- 5.2.2.1** Critério de qualidade: o resultado do branco é satisfatório quando seu teor de carbonato de cálcio é igual ou inferior a 0,1%.
- 5.2.3** A duplicata é a réplica de laboratório de uma das amostras do lote analítico. Ela é empregada para demonstrar a homogeneidade da amostra e a precisão do método de análise.
- 5.2.3.1** Critério de qualidade: o coeficiente de variação entre a amostra original (ORI) e sua duplicata (DUP) deve ser igual ou inferior a 10%.

## 5.3 Fórmulas empregadas nos cálculos

$$T_{CaCO_3} = \left( \frac{P_{AN} - P_{AD}}{P_{AN} - P_{TC}} \right) \times 100$$

- Onde:  $T_{CaCO_3}$  = teor de carbonato de cálcio da amostra (%)  
 $P_{AN}$  = massa da amostra não descarbonatada + tubo de centrífuga (g)  
 $P_{AD}$  = massa da amostra descarbonatada + tubo de centrífuga (g)  
 $P_{TC}$  = massa do tubo de centrífuga (g)



- 5.3.1.1** Para calcular o teor de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) na amostra de solo/sedimento, o percentual de  $T_{\text{CaCO}_3}$  deve ser multiplicado por 0,60.
- 5.3.1.2** Para calcular o teor de carbono inorgânico na amostra de solo/sedimento, o percentual de  $T_{\text{CaCO}_3}$  deve ser multiplicado por 0,12.
- 5.3.2** Coeficiente de variação

$$CV = \left( \frac{DP}{M} \right) \times 100$$

Onde: CV = coeficiente de variação (%)  
DP = desvio padrão do teor de carbonato de cálcio entre ORI e DUP (%)  
M = média do teor de carbonato de cálcio entre ORI e DUP (%)

## 6 LITERATURA RELEVANTE

- 6.1** Costa, A.B. 2006. Caracterização molecular e isotópica de material orgânico em sedimentos da Baía de Todos os Santos - BA. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, 109p.
- 6.2** Miranda, D.A.; Costa, B.V.M.; Yogui, G.T. 2012. Procedimentos para utilização, calibração e verificação de desempenho da balança analítica. Procedimento Operacional Padrão OrganoMAR-2012-01, Revisão nº 1. Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 8p.

## 7 LISTA DE REVISÕES

Revisão	Data	Descrição
1	05/09/2017	Publicação inicial do protocolo