

Experimento integrador de volumetria de neutralização com indicador alternativo para o Ensino Superior

Integrative neutralization volumetry experiment using alternative indicator for under graduation

Tatiane Brescovites Matias(1); Vanessa Machado da Silva Santos(2); Sandra Inês Adams Angnes Gomes(3); Edneia Durli Gisti(4); João Paulo Stadler(5)

1 Licenciada em Química. Instituto Federal do Paraná – *campus* Palmas, PR, Brasil.

E-mail: tatibercovites@hotmail.com | ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0107-3802>

2 Licenciada em Química. Instituto Federal do Paraná – *campus* Palmas, PR, Brasil.

E-mail: vanessasantos_2010@outlook.com | ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2407-5838>

3 Mestra em Química. Instituto Federal do Paraná – *campus* Palmas, PR, Brasil.

E-mail: sandra.angnes@ifpr.edu.br | ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5379-3946>

4 Mestra em Química. Instituto Federal do Paraná – *campus* Palmas, PR, Brasil.

E-mail: edneia.durli@ifpr.edu.br | ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6916-2505>

5 Mestre em Ensino de Ciências. Instituto Federal do Paraná – *campus* Palmas, PR, Brasil.

E-mail: joao.stadler@ifpr.edu.br | ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9106-7942>

Revista Brasileira de Ensino Superior, Passo Fundo, vol. 5, n. 1, p. 5-23, Janeiro-Março, 2019 - ISSN 2447-3944

[Recebido: Junho 04, 2019; Aceito: Março 12, 2020]

DOI: <https://doi.org/10.18256/2447-3944.2019.v5i1.3348>

Endereço correspondente / Correspondence address

Laboratório Dinâmico e Interdisciplinar para o Ensino de Ciências. Colegiado de Química. Instituto Federal do Paraná – *Campus* Palmas.

Av. Bento Munhoz da Rocha Neto – PRT 280. Trevo da Copadar. Palmas, PR, Brasil. - CEP 85.555-000

Sistema de Avaliação: *Double Blind Peer Review*
Editora: Thaísa Leal da Silva

Como citar este artigo / How to cite item: [clique aqui/click here!](#)

Resumo

Este artigo apresenta o desenvolvimento de um experimento integrativo de volumetria de neutralização empregando indicador alternativo (extrato de repolho roxo) desenvolvido durante o trabalho de conclusão de curso de duas acadêmicas de Licenciatura em Química com base nos passos da abordagem experimental integradora. Baseado nos conceitos de estudo de caso, este trabalho apresenta etapas da abordagem integradora baseada na problemática da utilização de indicadores alternativos em práticas de laboratório. Na etapa de pré-laboratório foram feitas a pesquisa prévia e os procedimentos estabelecidos no estudo; na fase de laboratório, os dados foram obtidos a partir da técnica com o uso do indicador alternativo; e no momento de pós-laboratório foi feita a comparação dos resultados com os dados de indicadores comerciais para resolução do problema proposto. A partir dos protocolos experimentais, foi possível perceber que o extrato de repolho roxo tem pontos de viragem com coloração definida que coincidem com os pontos de viragem de indicadores comerciais, indicando possibilidade de uso em práticas de volumetria de neutralização. Além disso, pode-se perceber que a abordagem integradora é capaz de significar o conteúdo de maneira a tornar os acadêmicos protagonistas na construção do conhecimento.

Palavras-chave: Experimentação integradora. Volumetria de neutralização. Indicador alternativo. Formação de profissionais da Química. Ensino superior.

Abstract

This work presents the development of an integrative neutralization volumetry experiment using an alternative indicator (purple cabbage extract) developed during the final paperwork of two undergraduate chemistry students based on the steps of the integrative experimental approach. Based on the concepts of case study, this paper presents the integrative approach steps based on the use of alternative indicators in laboratory practices. The pre-laboratory stage consists in prior research and procedures established in the study; in the laboratory phase were obtained the data related to the use of the alternative indicator; and the post-laboratory step consisted in comparison with the commercial indicator data to solve the proposed problem. From the experimental protocols, it was possible to notice that the extract of purple cabbage has turning points with defined staining that coincide with those of commercial indicators, showing the possibility of use in neutralization volumetry practices. In addition, it can be seen that the integrative approach is capable of signifying content in a way that makes the academic protagonists in the construction of knowledge.

Keywords: Integrative experimentation. Neutralization volumetry. Alternate indicator. Chemistry professionals training. Under graduation.

1 Introdução

Este artigo traz uma proposta para a abordagem integradora das reações volumétricas entre ácidos e bases aplicáveis no Ensino Superior¹, um tema comum e importante para a formação do profissional da Química, que muitas vezes, devido sua complexidade, é trabalhado de forma teórica e superficial.

A experimentação do Ensino Superior apresenta papel fundamental na formação do profissional da Química, tanto no desenvolvimento das habilidades em laboratório quanto na formação do futuro docente (BRASIL, 2001). Contudo, observa-se que as práticas em laboratório costumam ter papel de confirmação de teoria ou de demonstração (GUIMARÃES, 2009) em detrimento de práticas problematizadoras (MORTIMER; SCOTT, 2003).

Dentre as possibilidades de problematização durante aulas experimentais figura a abordagem experimental integradora (SANDRI; KLUCONSKI; SCHNEIDER, 2016) que visa tornar o estudante protagonista do processo de construção do conhecimento combinando teoria e prática antes, durante e após a execução do experimento.

A volumetria de neutralização consiste na titulação de uma solução ácida ou básica com um titulante de caráter contrário padronizado com o objetivo de determinar, geralmente, a concentração do titulado (SKOOG et al., 2010; BACCAN et al., 2001). Nessa técnica, é utilizado um indicador ácido-base cuja característica principal é a mudança de coloração em valores de pH específicos, os chamados pontos de viragem, sendo que dependendo da força do ácido e da base empregados devem ocorrer em faixas diferentes (GUIMARÃES; ALVES; ANTONIOSI FILHO, 2012).

Existem indicadores comerciais que são comumente empregados nessas técnicas como o alaranjado de metila e a fenolftaleína. Contudo, substâncias naturais como as antocianinas, presentes no extrato de repolho roxo, têm a capacidade de mudar de coloração em meios de diferentes valores de pH exibindo, frequentemente, vários pontos de viragem que coincidem com valores para os indicadores tradicionais (MARÇO; POPPI, 2008; TERCI; ROSSI, 2012).

Nesta perspectiva, apresentamos neste artigo dois protocolos experimentais desenvolvidos e testados por estudantes de conclusão de curso no projeto de ensino e extensão do Laboratório Dinâmico Interdisciplinar de Ensino de Ciências do Instituto Federal do Paraná. O trabalho traz resultados de titulações de ácidos e bases com o uso do extrato alcoólico de repolho roxo como indicador alternativo desenvolvidos com os preceitos da abordagem experimental integradora.

1 Esse trabalho apresenta apenas titulação de ácido fraco por base fraca e base fraca por ácido forte. Os outros tipos de titulação foram discutidos em trabalho anterior que pode ser encontrado em http://if.ufmt.br/eenci/artigos/Artigo_ID570/v14_n1_a2019.pdf.

2. Referencial teórico

2.1 A importância da experimentação integradora no ensino superior

O parecer nº 1.303/2001 do CNE/CES (BRASIL, 2001) estabelece que o licenciado em Química deve ter formação geral, sólida e abrangente em relação aos conteúdos dos diversos campos da Química, possuir domínio de técnicas para utilização de laboratório bem como preparação adequada à aplicação pedagógica do conhecimento e experiências de Química e de *áreas* afins na atuação profissional como educador na ensino fundamental e médio.

Mesmo diante da importância da experimentação para o profissional da Química, há muitas críticas em relação ao seu emprego, principalmente se são desenvolvidas com fins demonstrativos, ilustrativos ou de confirmação de teoria, que refletem a ação passiva do educando (GUIMARÃES, 2009; MORTIMER; SCOTT, 2003). Segundo os autores, nesses casos o aluno é frequentemente tratado como mero ouvinte das informações que o professor expõe que, quase sempre, não se relacionam aos conhecimentos prévios que os aprendizes construíram ao longo de sua vida. E quando não há relação entre o que o aluno já sabe e aquilo que ele está aprendendo, a aprendizagem não é significativa.

Como uma contraposição ao caráter tradicional, Mortimer e Scott (2003), defendem que a aprendizagem deva ser significativa, ou seja, deve-se relacionar experiências anteriores e vivências pessoais dos alunos, para que os conceitos estudados sejam significados. Essa integração permite a formulação de problemas, de algum modo, desafiantes que incentivem o aprender mais, o estabelecimento de diferentes tipos de relações entre fatos, objetos, acontecimentos, noções e conceitos, desencadeando modificações de comportamentos e contribuindo para a utilização do que é aprendido em diferentes situações.

Ainda nesse sentido, Suart e Marcondes (2008) relacionam a construção do conhecimento como um processo de interação entre professor e aluno, no qual o docente atua como mediador do processo de ensino e aprendizagem. Portanto, há a necessidade de novas estratégias no ensino que se enquadrem nessas características e possibilitem o rompimento com o ensino tradicional.

Diante da problemática apresentada, a experimentação tem potencial de ser uma estratégia de ensino que promova a significação dos conteúdos por permitir a articulação entre a teoria e a prática (GONÇALVES; MARQUES, 2006). Nesse contexto, o professor encontra, na experimentação, possibilidades para problematização de conceitos químicos referentes ao cotidiano do aluno ou estudados no curso, estimulando-o a participar, de forma investigativa, do processo de construção do conhecimento (OROFINO et al., 2014; SUART; MARCONDES, 2008).

A partir dos elementos supracitados, elegemos a abordagem experimental integradora (SANDRI; KLUCONSKI; SCHNEIDER, 2016) para desenvolver

um trabalho de conclusão de curso cujo objetivo foi desenvolver um protocolo experimental na abordagem proposta a partir da seguinte problematização: “é possível utilizar o extrato de repolho roxo em titulações ácido base?”. Essa abordagem apresenta três etapas: *pré-laboratório*: os alunos são convidados a pesquisar sobre o tema de modo a relacioná-lo com uma problemática proposta; *laboratório*: é o momento em que os alunos discutem as pesquisas anteriormente realizadas de modo mediado para estabelecer os passos para a realização do problema proposto. A discussão não precisa levar a um procedimento laboratorial, mas a atividades que permitam a resolução do problema; e *pós-laboratório*: é a fase na qual os alunos devem compor uma síntese das discussões e dos resultados do laboratório para dar uma resposta ao problema.

2.2 O comportamento dos indicadores ácido-base como elemento integrador em experimentos de volumetria de neutralização

Segundo Skoog et al. (2010) e Hage e Carr (2012) o método volumétrico de titulação se configura como uma técnica quantitativa que baseia na determinação do volume de uma solução de concentração conhecida (titulante) necessário para reagir quantitativamente com o analito de interesse (titulado). A partir do volume encontrado, é possível determinar propriedades do analito, como a concentração, via relações estequiométricas.

Um exemplo bastante importante de técnica volumétrica é a volumetria de neutralização, na qual uma solução ácida (ou básica) de concentração desconhecida (analito) têm sua concentração definida pela reação com uma solução básica (ou ácida) de concentração conhecida que atuará como titulante. Esse processo é chamado de padronização (BACCAN et al., 2001) e para realiza-lo podemos utilizar um padrão primário ou secundário.

Para que a titulação de neutralização possa ser empreendida, é necessário utilizar os indicadores ácido-base que são substâncias que mudam de coloração em decorrência da alteração de pH no meio reacional (BACCAN et al., 2001; SKOOG *et al.*, 2010). Assim, o padrão é adicionado à solução a ser titulada até que ocorra uma alteração de coloração do indicador, indicando o ponto final da titulação (CUCHINSKI; CAETANO; DRAGUNSKI, 2010).

Segundo Baccan et al. (2001), um dos principais erros em técnicas volumétricas está relacionada a viragem dos indicadores, que geralmente é gradual e se dá em um certo intervalo de pH. Por exemplo, em uma titulação, quanto mais a curva de titulação se afastar da perpendicularidade ao redor do ponto de equivalência, mais gradual será a mudança da cor do indicador. Nestes casos, mesmo que se use o indicador adequado, aparece um erro sistemático devido a dificuldade em se decidir quando exatamente ocorre a viragem.

O ponto de equivalência (P.E.) de uma titulação ácido-base é calculado com base na estequiometria da reação considerando o volume de titulante necessário para reagir completamente com o analito (SILVA, 2011). Teoricamente, no ponto de equivalência, a concentração de íons hidrônio (H_3O^+) e hidróxido (OH^-) é a mesma, advindo diretamente da constante do produto iônico de água, e o pH da solução é igual a 7, indicando uma solução neutra (SKOOG et al., 2010). Por sua vez, o ponto final (P.F.) de uma titulação é determinado experimentalmente através de indicadores ácido-base ou por métodos instrumentais (SILVA, 2011).

Sendo assim, Baccan et al. (2001) explica que deve-se buscar utilizar um indicador que cause o menor erro de titulação possível. Não há necessidade de se eliminar o erro de titulação, isto é, não é preciso fazer com que o ponto final coincida exatamente com o ponto de equivalência, conforme já visto anteriormente.

O emprego do indicador natural de repolho roxo pode ser explorado didaticamente, desde a etapa de obtenção até a caracterização visual e/ou espectrofotométrica das diferentes formas coloridas que aparecem em função das mudanças de pH do meio e em técnicas volumétricas de titulação entre ácidos e bases (MARÇO; POPPI, 2008; TERCI; ROSSI, 2012).

Diante da possibilidade de aplicar substâncias naturais, de fácil obtenção e não perigosas para a realização da técnica de volumetria de neutralização, uma alternativa para ensinar a titulação em aulas práticas é a utilização de corantes naturais contendo antocianinas, em contraste com indicadores ácido-base comerciais como meio de fomentar o caráter investigativo dos estudantes ao explorar as propriedades dos indicadores e compará-las com os dados na literatura.

Trabalhos realizados por Bernardino et al. (s.d.), Cuchinski, Caetano, Dragunski (2010), Março e Poppi (2008) e Soares, Cavalheiro e Antunes (2001) mostram o emprego do extrato do repolho como indicador natural de pH em função da capacidade das antocianinas presentes em sua composição sofrerem reações de ionização, deslocando seu equilíbrio químico, implicando em alteração de cor do meio reacional.

As perspectivas de trabalho pedagógico que podem ser desenvolvidas com a utilização destes extratos em atividades didáticas representam uma importante ferramenta para fortalecer a articulação da teoria com a prática. Isto é bastante desejável por favorecer o sucesso do processo de ensino e aprendizagem, o que nem sempre é tarefa trivial, principalmente quando o tema é a Química.

3 Encaminhamentos metodológicos

3.1 Preparo do indicador de repolho roxo (*Brassica oleracea L.*)

Pesou-se 25 g de repolho roxo em pedaços em um béquer e adicionou-se 200 mL de etanol comercial 92%. Em seguida, aqueceu-se a amostra à 90 °C por aproximadamente 15 minutos. Após o aquecimento, esfriou-se o extrato obtido e filtrou-se com auxílio de papel filtro e funil (MARQUES et al., 2011).

3.2 Preparo e padronização de soluções

Para o preparo e a padronização das soluções de ácido acético, hidróxido de amônio e ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, foram seguidas as metodologias propostas por Morita (2007).

3.3 Titulações ácido-base

- ♦ **Procedimento de Titulação de um Ácido Fraco por uma Base Fraca:** em um Erlenmeyer adicionou-se 25 mL de ácido acético e 1 mL de indicador alcoólico de repolho. Em seguida, titulou-se com hidróxido de amônio, controlando o volume de titulante. O pH de cada intervalo de titulação foi medido imediatamente com pH-metro da marca pHS-3B pHtek, calibrado com soluções tampão de pH 4, pH 7 e pH 10, sob agitação.
- ♦ **Procedimento de titulação de um Base Fraca por uma Ácido Forte:** em um Erlenmeyer adicionou-se 25 mL de hidróxido de amônio e 1 mL de indicador alcoólico de repolho roxo obtido. Em seguida, titulou-se com ácido clorídrico, controlando o volume de titulante. O pH de cada intervalo de titulação foi medido imediatamente com pH-metro da marca pHS-3B pHtek, calibrado com soluções tampão de pH 4, pH 7 e pH 10, sob agitação.
- ♦ **Construção das Curvas de Titulação:** a curva de titulação foi plotada pelo programa CurTiPot, disponível gratuitamente na plataforma online da USP, <http://www.iq.usp.br/gutz>, para comparações com dados da literatura (BACCAN et al., 2001).

4 Resultados e discussões

A primeira etapa do experimento integrador consistiu na proposta feita às alunas de pesquisarem os roteiros experimentais necessários para proceder com a volumetria de neutralização na literatura recomendada (SKOOG et al., 2010; BACCAN et al., 2001).

Em seguida, as acadêmicas prepararam e padronizaram todas as soluções utilizadas no estudo e executaram a técnica de volumetria com o indicador alternativo. Por fim, com o auxílio dos professores, comparam os valores obtidos no experimento com os encontrados na literatura sobre os indicadores comerciais.

Com esse tipo de experimento, de caráter integrador (SANDRI; KLUCONSKI; SCHNEIDER, 2016), procuramos motivar os alunos a pesquisar e compreender a razão dos procedimentos experimentais realizados, das mudanças físico-químicas observadas e dos valores obtidos e, após o procedimento experimental, a discutir sobre erros e possíveis melhorias. Dessa forma, buscamos romper com a experimentação confirmativa, de cunho positivista, normalmente empregada no ensino de Química (OROFINO et al., 2014; SUART; MARCONDES, 2008). A seguir, são descritos os resultados da técnica experimental desenvolvida junto às discussões promovidas pelas alunas e registradas no trabalho de conclusão de curso.

4.1 Concentração real das soluções padronizadas

A tabela 1 mostra os dados referentes ao preparo de 250 mL e padronização das soluções dos ácidos e bases empregados no experimento.

Tabela 1. Dados referentes ao preparo e a padronização das soluções utilizadas

Soluto	Volume retirado do reagente (mL)	Pureza do reagente (%)	Fator de correção	Concentração real (mol L ⁻¹)
Ácido acético	1,43	99,7	0,97	0,097
Hidróxido de amônio	3,35	29	1,43	0,143
Ácido clorídrico	2,07	37	1,09	0,109

Fonte: Dados do trabalho.

Como possíveis causas para a diferença entre a concentração esperada (0,1 mol L⁻¹), de acordo com os dados da tabela 1, as acadêmicas citaram erros aleatórios como a aferição de menisco nas pipetas e balões volumétricos como a mais provável fonte de erros, indicando que compreenderam como ocorrem os erros sistemáticos.

4.2 Titulação do ácido acético com hidróxido de amônio

Durante a titulação do ácido acético, foram adicionadas alíquotas de 0,3 mL em 0,3 mL de hidróxido de amônio, até que foi verificada a alteração da cor do indicador de róseo para incolor, momento em que a adição do titulante foi reduzida de 0,3 mL para 0,1 mL, até a alteração da cor do indicador para azul claro (com variações de tonalidade), conforme mostra tabela 2.

Tabela 2. Dados referentes à titulação do ácido acético por hidróxido de amônio

Volume de NH ₄ OH (mL)	pH experimental	pH Teórico	Cor
0,0	2,91	2,89	Róseo
20,7	6,42	8,62	Róseo
21,0	7,08	8,65	Incolor
21,1	7,31	8,66	Azul Claro
21,7	7,85	8,72	Verde

Fonte: Dados do trabalho.

As colorações indicadas na tabela 2, referente aos pontos descritos, estão apresentadas na figura 1.

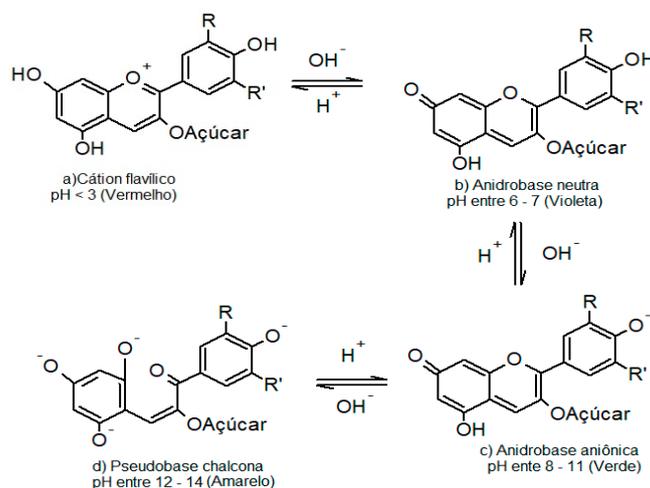
Figura 1. Coloração do indicador de repolho roxo durante a titulação de ácido fraco por base fraca



Fonte: Arquivo pessoal

A cor violeta do indicador de extrato de repolho entre pH 6 e 7 (extrato neutro) se dá devido as moléculas neutras de anidrobases e sua alteração em meio reacional fortemente ácido, ocorre em função da anidrobases ionizar na presença de íons hidrônio formando excesso do cátion flavílico (Figura 2), passando de coloração violeta para róseo.

Figura 2. Variação de estrutura da antocianina de acordo com o pH do meio



Fonte: Marçó e Poppi (2008), adaptada.

Durante a titulação, com a elevação do pH (7,08), as antocianinas perderam a sua coloração, até ficarem incolores, devido a predominância de carbinol (Figura 2). A ionização da anidrobases em pH alcalino (pH 7,81) produz anidrobases ionizadas

e pseudo-chalconas, com coloração entre azul e verde que passa para amarelo em pH 10,55 (Figura 2). Estas mudanças de equilíbrio das cianodinas em meio ácido-base são mostradas detalhadamente na Figura 3 e, explicam as alterações de cor do indicador de repolho roxo nas diferentes etapas de titulação (GUIMARÃES; ALVES; ANTONIOSI FILHO, 2012; MARÇO; POPPI, 2008; TERCI; ROSSI, 2002).

A partir do volume de hidróxido de amônio gasto experimentalmente na titulação, para fins comparativos, calculou-se o pH teórico esperado (tabela 2) para a mistura reacional nos quatro principais pontos da titulação em que se verificou alterações na coloração do indicador. A seguir, com fins didáticos, mostra-se o passo a passo da análise realizada e as equações empregadas nos cálculos:

a) pH antes de iniciar a titulação

No início, a solução continha apenas ácido fraco (CH_3COOH) e água, sendo o pH determinado pela ionização do ácido fraco (constante de ionização, K_a e K_b $1,8 \cdot 10^{-5}$), de acordo com as equações 1 e 2.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Equação 2})$$

Como o ácido acético é monoprotico, tem-se que de íons hidrônio e acetato são iguais no estado de equilíbrio (SKOOG et al., 2010).

b) pH anterior ao ponto de equivalência

Nesta região considerou-se uma mistura de ácido fraco (CH_3COOH) com o sal acetato de amônia ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), formado pela reação do ácido fraco (CH_3COOH) com a base fraca (NH_4OH). Por isso, é necessário determinar quantidade de íons acetato que reagiram com o hidróxido de sódio e determinar a concentração resultante de ácido acético (Equação 3, onde n é quantidade de matéria, em mol).

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n \text{ CH}_3\text{COOH} - n \text{ NH}_4\text{OH adicionados}}{\text{Volume total}} \quad (\text{Equação 3})$$

Nesta etapa, considerou-se a formação de um tampão, ou seja, foi o momento que o ácido fraco (CH_3COOH) reagiu com a base fraca (NH_4OH), com formação de uma base conjugada(sal) e a liberação de água no final da reação. Para calcular o pH da solução titulada, primeiro foi necessário determinar a concentração do sal formado utilizando a equação 4.

$$[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = \frac{n \text{ de NH}_4\text{OH adicionados}}{\text{Volume total}} \quad (\text{Equação 4})$$

A partir do cálculo da concentração do sal formado, determinou-se o pH teórico do meio reativo, utilizando a equação 6, assim, após a adição de 20,7 mL do titulante, o pH experimental passa para 6,24 um meio levemente ácido, com coloração rósea predominante na solução. Teoricamente a equivalência já havia ocorrido, entretanto o indicador ainda não alterou sua cor. Então, com fins práticos, procedeu-se com a titulação.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Equação 5})$$

c) pH no ponto de equivalência

Nesse momento a quantidade de base adicionada é suficiente para reagir com todo o ácido presente na solução na forma ionizada, produzindo sal e água. O pH teórico foi determinado pela ionização do sal formado pela reação do ácido com a base indicando pH neutro (7).

Com a adição de 21,0 mL da solução alcalina, o pH experimental do meio passa de 6,42 para 7,08 (pH teórico de 8,62 para 8,65), a cor rósea do indicador muda para incolor. A medida que se adicionou 21,1 mL da base o pH experimental elevou para 7,31 (pH teórico 8,66) a cor do indicador passou para azul claro, com variações de tonalidade.

Nota-se que, quando se tem um ácido fraco com uma base fraca, o pH da solução eleva gradativamente, apresentando dificuldades para evidenciar o ponto de equivalência. Em função disso, este tipo de titulação não é muito recomendado em práticas de titulações ácido-base e muito pouco descrito na literatura clássica (SKOOG et al., 2010; BACCAN et al., 2001).

d) Após o ponto de equivalência

Nesta etapa adicionou-se excesso de base e o pH teórico foi determinado pelo excesso de íons hidróxido provenientes da base fraca. Após o ponto de equivalência, calculou-se a concentração do hidróxido de amônio pelo uso da equação 6.

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{n \text{ NH}_4\text{OH} - n \text{ CH}_3\text{COOH}}{\text{Volume Total}} \quad (\text{Equação 6})$$

Tem-se aqui novamente a formação de um tampão. Quando o ácido fraco reage com a base fraca tem-se a formação de uma base conjugada ou sal e a liberação de água no final da reação.

Para calcular o pH da solução titulada, primeiro foi necessário calcular a concentração do sal formado ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) através da equação 7:

$$[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = \frac{n \text{ de CH}_3\text{COOH}}{\text{Volume total}} \quad (\text{Equação 7})$$

Por fim, a partir da concentração calculada para o sal de amônio, calculou-se o pH com as fórmulas das equações 8, 9 e 10.

$$pOH = pK_b + \log \frac{[B^-]}{[BH^+]} \quad (\text{Equação 8})$$

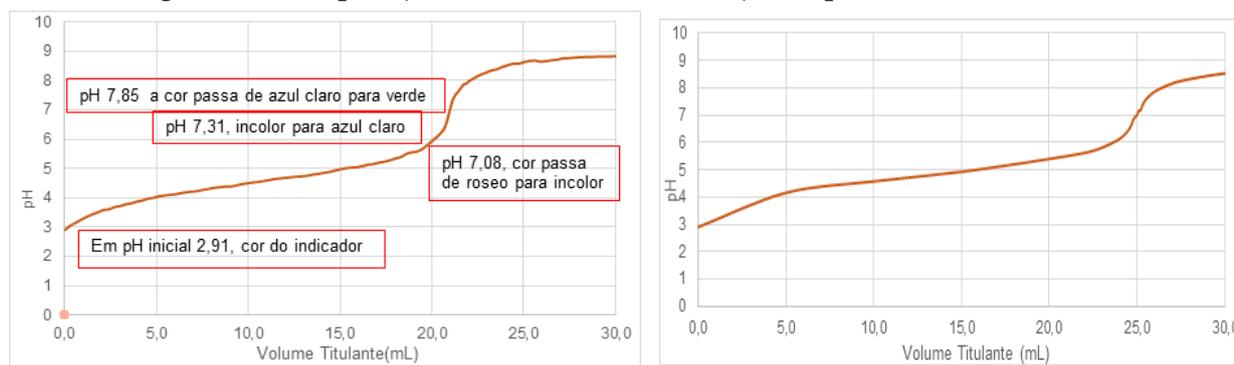
$$pOH = -\log [OH^-] \quad (\text{Equação 9})$$

$$14 = pH + pOH \quad (\text{Equação 10})$$

Os resultados (Tabela 2) mostram experimentalmente a elevação do pH para 7,85 (pH teórico 8,72) com alteração de cor do indicador para verde. A partir dos resultados mostrados na tabela 2, discutidos até aqui, pôde-se construir a curva de titulação com o programa CurTiPot para a reação entre ácido acético e hidróxido de amônio (Figura 4).

A partir da figura 4 é possível avaliar que, como nenhuma mudança brusca de pH é observada durante a titulação de um ácido fraco por uma base fraca, não se pode obter um ponto final nítido com indicador simples.

Figura 4. Comparação entre curva de titulação experimental e a teórica



Fonte: Dados do trabalho.

Nestes casos, recomenda-se utilizar um indicador misto que exiba uma mudança de cor nítida num intervalo de pH muito pequeno. Por exemplo, para a titulação de ácido acético-amônia, pode-se usar o indicador misto de vermelho neutro com azul de metileno (SKOOG et al., 2010; BACCAN et al., 2001).

4.3 Titulação de hidróxido de amônio com ácido clorídrico

Assim como na titulação anterior, a adição do titulante, neste caso o ácido clorídrico, deve ser controlado durante a titulação. Recomenda-se a adição de alíquotas de 0,3 mL em 0,3 mL, até se verificar a alteração da cor do indicador de verde para incolor, momento em que a adição do titulante deve ser reduzida de 0,3 mL para 0,1 mL, até alteração da cor do indicador para vermelho.

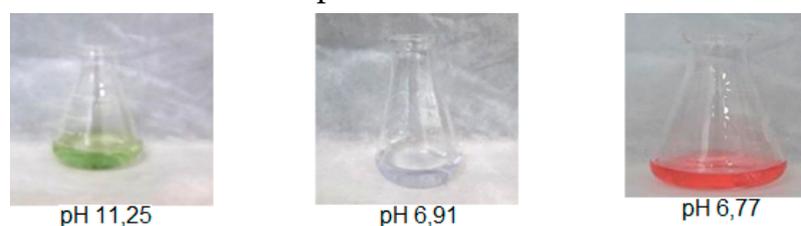
Para fins comparativos, utilizou-se o volume de ácido clorídrico gasto experimentalmente na titulação do hidróxido de amônio para calcular o pH teórico nos principais pontos da titulação, em destaque na tabela 3.

Tabela 3. Dados referentes à titulação do hidróxido de amônio por ácido clorídrico

Volume de HCl (mL)	pH experimental	pH Teórico	Cor
0,0	11,25	11,21	Verde
26,7	7,53	8,63	Verde
27,0	6,91	8,62	Incolor
27,1	6,77	5,26	Vermelho

Fonte: Dados do trabalho.

A alteração de cor do indicador de repolho roxo para os pontos explorados na titulação pode ser visualizada na Figura 5:

Figura 5. Coloração do indicador de repolho roxo durante a titulação de ácido fraco por base fraca

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 5, indica-se a cor do indicador de repolho roxo em pH 11,25 da solução, antes de adicionar HCl (verde). Em seguida, solução com pH 6,91 após adição de 27 mL de HCl (antes do ponto de equivalência, verde para incolor). Finalmente, o pH da solução em 6,77, com adição de 27,1 mL de HCl, mostra o ponto de equivalência, mudando o indicador de incolor para vermelho.

Assim com as discussões anteriores, dadas para a titulação entre ácido e base fracos, seguimos com mesmo intuito nos resultados trazidos para a titulação de uma base fraca por um ácido forte, para apresentar com clareza os quatro principais pontos deste tipo de titulação:

a) pH antes de iniciar a titulação

No início, a solução continha apenas base fraca (NH_4OH) e água, sendo o pH determinado pela dissociação da base fraca. Assim, calculou-se o pH teórico para a solução NH_4OH antes de iniciar a titulação, através das equações 11, 9 e 10, respectivamente:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (\text{Equação 11})$$

O cálculo de pH 11,21, mostrou o caráter básico da solução (pH diferente da medida experimental, pH 11,25), tabela 3. Esta diferença ocorre devido à baixa auto ionização do hidróxido de amônio em meio aquoso ($K_b = 8,10^{-5}$) e também podem estar envolvidos erros experimentais no preparo e padronização das soluções.

b) pH anterior ao ponto de equivalência

Nesta região considerou-se uma mistura de base fraca com o sal formado pela reação da base fraca com o ácido forte. O pH teórico foi determinado pela solução tampão formada. Para fins de cálculo, inicialmente se determinou a concentração de hidróxido de amônio e a concentração de cloreto de amônio, conforme as equações 12 e 13.

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{n \text{ de NH}_4\text{OH} - n \text{ de HCl adicionados}}{\text{volume total}} \quad (\text{Equação 12})$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{n \text{ de HCl adicionados}}{\text{Volume total}} \quad (\text{Equação 13})$$

A partir da concentração calculada do sal formado, pode-se calcular o pH do meio com as fórmulas das equações 8, 9 e 10, respectivamente.

Após a adição de 26,7 mL de titulante, o pH teórico que inicialmente era de 11,21 passa para pH 8,63, levemente básico. O fato de tratar-se de uma titulação entre ácido forte e base fraca, espera-se que o ponto final ocorra abaixo de 7. Experimentalmente neste ponto o pH baixou de 11,25 para 7,53 e o indicador permaneceu com a mesma cor inicial, verde, conforme indicado na Tabela 3.

c) pH no ponto de equivalência

Nesse momento, a quantidade de ácido adicionado foi suficiente para reagir com toda a base presente na solução. Neste ponto o pH deveria ser igual a sete, se não fosse pela hidrólise dos cátions amônio. Assim, inicialmente calculou-se a concentração do sal formado, utilizando-se a equação 14.

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{n \text{ de HCl adicionados}}{\text{Volume Total}} \quad (\text{Equação 14})$$

Para calcular o pH do ponto de equivalência foi necessário saber o valor da constante de dissociação da base (Equação 15) e a partir da concentração de cloreto de amônio, pode-se calcular o pH do meio utilizando as equações 16 e 2.

$$K_w = K_a \cdot K_b \quad (\text{Equação 15})$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{Equação 16})$$

Por se tratar da titulação de uma base fraca por um ácido forte, nota-se que o ponto de equivalência ocorreu em pH levemente ácido (SKOOG et al., 2010). Ao adicionar 27 mL de ácido clorídrico o pH experimental passou de 7,53 para 6,91 e alteração do indicador de verde para incolor. Já o pH teórico mostra que a equivalência aconteceria apenas com a adição de aproximadamente 27,1 mL de ácido com pH 5,26. De acordo com Guimarães, Alves e Antoniosi Filho (2012), o uso de indicadores que

possuem mudança de cor em região ligeiramente ácida, pH maior que 5 e menor que 7, são recomendados para titulações de base fraca por ácido forte.

d) Após o ponto de equivalência

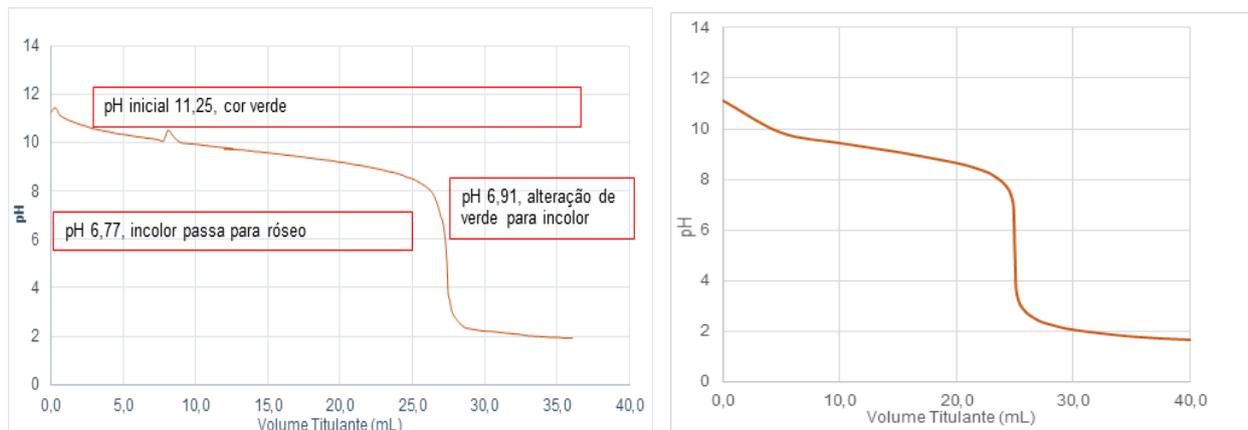
Ao atingir o ponto de equivalência, o ácido clorídrico adicionado em excesso é ionizado, ocasionando apenas a diminuição do pH do meio. Os cálculos realizados a partir deste ponto (Equações 17 e 2) referem-se a determinação do excesso de ácido na solução titulada. Os cálculos desenvolvidos a partir deste ponto, referem-se à concentração do ácido que está em excesso na solução titulada.

$$[\text{HCl}] = \frac{n \text{ de HCl adicionados} - n \text{ de NH}_4\text{OH}}{\text{Volume total}} \quad (\text{Equação 17})$$

Com a adição de 35,2 mL de ácido clorídrico o pH da solução teoricamente passa a 2,48. Devido a base ser fraca, o ácido conjugado formado será forte, e reagirá com a água, formando íons hidrônio.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 3, com o programa CurTiPot, foi construída a curva de titulação do hidróxido de amônio com ácido clorídrico para comparações cálculos teóricos, propostos de acordo com Baccan et al. (2001) (Figura 6).

Figura 6. Comparação entre curva de titulação experimental e a teórica



Fonte: Dados do trabalho / Baccan (2001), adaptada.

A análise das curvas de titulação representada na figura 6, proveniente dos resultados da titulação do hidróxido de amônia com ácido clorídrico, utilizando o extrato de repolho roxo como indicador alternativo mostra grande correspondência com os dados teóricos esperados (BACCAN et al., 2001), mostrando a possibilidade de se empregar o extrato de repolho roxo no estudo sistemático da técnica de volumetria de neutralização.

É importante salientar que os cálculos foram realizados a partir das buscas das estudantes que mais uma vez centraram-se na pesquisa para fomentar a atividade laboratorial. Após a realização dos cálculos, as discussões com os professores levaram aos tópicos apresentados acima. Em outras palavras, as alunas foram estimuladas a

pesquisar sobre o tema, propor os roteiros experimentais a partir da literatura, coletar e analisar os dados em comparação com os valores obtidos das fontes sugeridas, compreendendo as etapas de um estudo integrador (SANDRI; KLUCONSKI; SCHNEIDER, 2016).

4.4 Comparação entre o indicador alternativo e os comerciais

Como última etapa da atividade, as alunas deveriam comparar os dados obtidos a partir do experimento com o indicador alternativo com dados de indicadores comerciais a fim de concluir se seria adequada a substituição desses por substâncias de mais fácil acesso como o extrato de repolho roxo.

Um fator importante a considerar sobre os indicadores, de acordo com Guimarães, Alves e Antoniosi Filho (2012), é que quando um indicador possui intervalo de pH para mudança de coloração localizado na região ligeiramente ácida da escala de pH ($5 < \text{pH} < 7$), o uso desse indicador é recomendado nas titulações de base fraca por ácido forte, pois o ponto final nesse tipo de titulação ocorre em pH ligeiramente ácido, visto na titulação do hidróxido de amônio por ácido clorídrico.

Quando o indicador possui o intervalo de pH para a mudança de coloração localizado na região ligeiramente básica ($7 < \text{pH} < 9$), o uso desse indicador é recomendado nas titulações de ácido fraco por base forte, pois neste caso, o ponto final da titulação acontece em um pH ligeiramente alcalino. Neste contexto, verificou-se que o indicador natural de repolho roxo, pode ser indicado como uma alternativa para substituição de indicadores clássicos como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Dados referentes à faixa de viragem dos principais indicadores comerciais e de extrato de repolho roxo

Indicador comercial	Faixa de viragem	Mudança de cor (indicador comercial)	Mudança de cor (indicador de repolho roxo)
azul de bromofenol	3,0 – 4,6	amarelo – azul	vermelho - incolor
alaranjado de metila	3,1 – 4,4	vermelho – amarelo	
azul de bromotimol	6,0 – 7,6	amarelo – azul	incolor - violeta
ácido rosólico	7,2 – 8,8	amarelo – vermelho	
α - naftolftaleina	7,3 – 8,7	róseo – verde	Violeta – azul
vermelho neutro	6,8 – 8,0	vermelho – amarelo	(variações de tonalidade)
fenolftaleina	8,0 – 10,0	incolor – rosa	
Carmim indico	11,4 – 13,0	azul - amarelo	azul - amarelo

Fonte: Skoog et al. (2010); Marçó; Poppi (2008).

Percebe-se pela Tabela 3, que o indicador de repolho roxo apresenta pontos de viragem referentes a vários indicadores comerciais, sugerindo uma possibilidade ampla

de utilização. Apesar do extrato alcoólico de repolho roxo ter-se mostrado eficiente quando empregado como indicador alternativo em volumetrias de neutralização, considera-se que este estudo mereça mais atenção no que diz respeito as faixas de viragem observadas durante a experimentação.

Neste sentido, sugere-se a avaliação destes extratos pela técnica espectroscópicas de UV-Vis, para confirmação das faixas de viragem identificadas nos testes propostos neste trabalho, conforme realizado por Cuchinski, Caetano e Dragunski (2010), em que os pesquisadores utilizaram como indicadores ácido-base extratos aquosos e alcoólicos da beterraba para despertar o interesse pelo uso de indicadores naturais como alternativa didática a transmissão de alguns conceitos químicos, como a titulação e a Lei de Lambert-Beer, que trata sobre espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível.

5 Considerações finais

A partir desse trabalho, foi possível perceber que a problematização acerca do emprego de indicadores alternativos e comparação com os comerciais se mostrou eficiente na proposição de uma prática integradora em estudo de trabalho de conclusão de curso, podendo ser expandida para disciplinas de Química Analítica no Ensino Superior. As etapas do estudo refletiram as previstas de pré-laboratório, laboratório e pós-laboratório a contento, tornando o estudo do conteúdo significativo para as estudantes na medida em que tinham um problema para resolver.

Em relação aos dados experimentais, este artigo traz resultados que mostraram êxito quanto ao potencial ácido-base do extrato de repolho roxo em técnicas volumétricas de neutralização, incentivando a pesquisa aplicada e agregando valor científico ao conteúdo. Assim, seguramente, propõe-se sua utilização em aulas experimentais de Química, de forma integradora para tratar as reações titulométricas de neutralização, contextualizando as teorias ácido-base.

Outra questão importante a enfatizar, é o fato de o indicador natural de repolho roxo apresentar algumas vantagens em relação aos sintéticos, por exemplo, o baixo custo e fácil acesso. Além disso, o estudo perpassou um leque de possibilidades para a abordagem de conceitos químicos importantes, tais como, cálculos de pH, reações ácido-base, equilíbrio ácido-base em soluções aquosas, preparo e padronização de soluções, titulações ácido-base e cálculos analíticos, que fazem parte dos currículos de Química do Ensino Superior.

Referências

- BACCAN, N. et al. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3. ed. São Paulo: Blücher – Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.
- BERNARDINO, A. M. R. et al. *Antocianinas - Papel Indicador de pH e estudo da estabilidade da Solução de Repolho Roxo*. (Núcleo de Pesquisa em Ensino de Química – Pós-Graduação em Ensino de Ciências - Modalidade Química - I.Q. - Universidade Federal Fluminense. CAPES/FAPERJ). [s.d.].
- BRASIL. *Conselho Nacional de Educação. PARECER CNE/CES 1.303/2001* Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/cne/arquivos/pdf/CES1303.pdf>.
- CUCHINSKI, A. S.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Extração do Corante da Beterraba (*Beta vulgaris*) para utilização como indicador ácido-base. *Eclética Química*, v. 35, n. 4, 2010.
- GUIMARÃES, C. C. Experimentação no ensino de química: caminhos e descaminhos rumo à aprendizagem significativa. *Química Nova na Escola*. v. 31, 2009.
- GUIMARÃES, W.; ALVES, M, I, R.; ANTONIOSI FILHO, R. Antocianinas em extratos vegetais: aplicação em titulação ácido-base e identificação via cromatografia líquida/espectrometria de massas. *Química Nova*, v. 35, n. 8, 2012.
- GONÇALVES, F. P.; MARQUES, C. A. Contribuições Pedagógicas e Epistemológicas em Textos de Experimentação no Ensino de Química. *Investigação em Ensino de Ciências*, v. 11, n. 2, p. 219-238, 2006.
- HAGE, D. S.; CARR, J. D. *Química analítica e análise quantitativa*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.
- MARÇO, P. H.; POPPI, R. J. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presente em extratos naturais. *Química Nova*, v. 31, n. 5, 2008.
- SANDRI, M. C. M., KLUCONSKE, S., SCHNEIDER, L. T. A experimentação no Ensino Superior sob a Abordagem Integradora e com vistas a atender os princípios da Química Verde. Encontro Nacional de Ensino de Química, 18, *Anais...*, Florianópolis, 2016.
- MARQUES, J. A. et al. Estudo do Comportamento de Antocianinas como Indicadores Naturais. I Seminário de Pesquisa, Extensão e Inovação. Criciúma, *Atas...* Instituto Federal de Santa Catarina, p. 42-44, 2011.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. 2. ed. São Paulo: Blücher, 2007.
- MORTIMER, E. F.; SCOTT, P. H. *Meaning making in secondary science classroom*. Maidenhead: Open University Press/McGraw Hill, 2003.
- OROFINO, P. S. et al. Experimentação problematizadora para o ensino de conceitos físicos. In: Simpósio Nacional de Ensino de Ciência e Tecnologia, 4, *Anais...* Ponta Grossa, 2014.
- SILVA, L. *Química Analítica Avançada: Volumetria de Neutralização*. UFJF, 2011. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-4-PG-Volumetria-de-Neutraliza%C3%A7%C3%A3o-2S-2011-vers%C3%A3o-alunos.pdf>. Acesso em: 20 maio 2019.

- SKOOG, D. A. et al.. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G.; ANTUNES, P. A. Aplicação de extratos brutos de flores de quaresmeira e azaleia e da casca de feijão preto em volumetria **ácido-base**. Um experimento para cursos de análise quantitativa. *Química Nova*, v. 24, n. 3, 2001.
- SUART, R.C.; MARCONDES, M.E.R. As habilidades cognitivas manifestadas por alunos de ensino médio de química em uma atividade experimental investigativa. *Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências*, v. 2, 2008.
- TERCI, D. B. L., ROSSI, A. V. Indicadores naturais de pH: Usar papel ou Solução?. *Química Nova*, 25, p. 684-688, 2012.