

APLICAÇÃO DE EXTRATOS BRUTOS DE FLORES DE QUARESMEIRA E AZALÉIA E DA CASCA DE FEIJÃO PRETO EM VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE. UM EXPERIMENTO PARA CURSOS DE ANÁLISE QUANTITATIVA

Márlon Herbert Flora Barbosa Soares e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luís, km 235, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Patrícia Alexandra Antunes

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, USP, Av. Dr. Carlos Botelho, 1465, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 2/2/00; aceito em 27/6/00

APPLICATION OF CRUDE EXTRACTS OF *Tibouchina granulosa* AND *Rhododendron simsii* FLOWERS AND *Phaseolus vulgaris* GRAINS SKIN IN ACID - BASE TITRATION. A QUANTITATIVE LABORATORY EXPERIMENT. Crude extract of *Tibouchina granulosa*, *Rhododendron simsii* and *Phaseolus vulgaris* L. were prepared and used as alternative indicators in quantitative analysis teaching in standardization of NaOH solutions and in the determination of acetic acid contents in vinegar. Effect of using such natural extracts as indicators was very attractive to the students and the quantitative results were compared with conventional indicators with good agreement. Concepts of data statistics can successfully be discussed using the interest revived by the use of natural indicators.

Keywords: *Tibouchina granulosa*, *Rhododendron simsii* and *Phaseolus vulgaris* L.; anthocyanins; natural indicators.

INTRODUÇÃO

Ao deixar o feijão preto “*de molho*” em água quente, para preparar uma feijoada observa-se a liberação de uma tintura escura, de tom azulado. Ao gotejar vinagre sobre esta tintura observa-se uma mudança de cor para vermelho. Em contato com detergente líquido, observa-se que a tintura assume uma coloração verde.

Estas observações sugerem que este material tem a propriedade de agir como um indicador ácido-base, a qual já foi anteriormente descrita para extratos de algumas flores¹ comuns no Brasil, como uma proposta de recurso didático para ensino de conceitos relacionados a equilíbrio químico, titulações ácido-base e fundamentos de métodos ópticos de análise. A proposta visa obter indicadores de fontes naturais, atraentes e de baixo custo.

A literatura apresenta diversos exemplos de trabalhos que descrevem propostas de utilização de corantes contidos em tecidos vegetais, no ensino de diferentes aspectos da química¹⁻¹¹.

As mudanças de coloração foram atribuídas à presença de *antocianinas*, pigmentos da classe dos flavonóides, responsáveis pela coloração azul, vermelha e roxa de diversos tecidos vegetais, inclusive flores e frutos. As transformações estruturais que ocorrem quando há variação no pH do meio e que são responsáveis pelas mudanças de coloração observadas, foram objeto de estudo por parte de diversos autores, dos quais destacam-se o trabalho pioneiro de Geissman¹² e Brouillard e colaboradores¹³⁻¹⁵. Recentemente Gouveia-Matos¹⁶ discutiu aspectos teóricos destas mudanças de coloração.

A presença de antocianinas no extrato obtido da casca do feijão preto (*Phaseolus vulgaris* L.), foi descrita por Takeoka et al¹⁷, que as isolaram e identificaram utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A coloração avermelhada das flores da quaresmeira (*Tibouchina granulosa*) e azaléia (*Rhododendron simsii*), é típica da presença destes flavonóides¹³.

Estas substâncias apresentam-se freqüentemente associadas a açúcares, ligados aos grupos -OH. Quando livres destes açúcares são chamadas de antocianidinas¹⁸, as mais conhecidas são apresentadas na Figura 1.

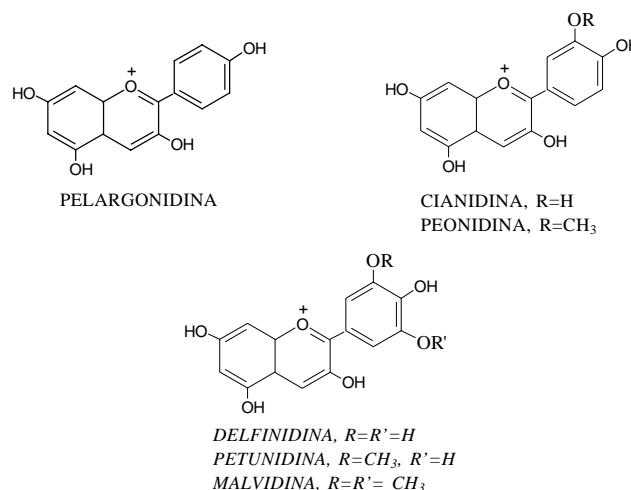


Figura 1. Estruturas das antocianidinas mais comuns¹.

Neste trabalho, em complementação ao que foi discutido anteriormente¹, apresenta-se a aplicação destes corantes em titulações ácido-base como um experimento alternativo para cursos de química geral ou análise quantitativa. A padronização de soluções e a quantificação de ácido acético em vinagres foi feita na presença de corantes naturais obtidos de extratos brutos de *Phaseolus vulgaris* L, *Tibouchina granulosa* e *Rhododendron simsii*. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos usando-se indicadores convencionais. A prática foi testada em cursos de graduação, com resultados bastante satisfatórios, segundo os alunos.

Esta proposta vai de encontro com a nova Lei das Diretrizes e Bases da Educação (LDB)¹⁹, no sentido de que permite trabalhar os conceitos a serem transmitidos explorando-se o cotidiano do estudante, neste caso, usando elementos de ornamentação e um alimento freqüentemente consumido no Brasil. Como já foi discutido no trabalho anterior¹, a estratégia pode ser utilizada em cursos de química no âmbito do ensino mé-

dio, nos quais se pretenda apresentar os fundamentos do equilíbrio químico em solução, os conceitos de ácido e base e princípios de análise quantitativa.

O objetivo principal deste trabalho foi o de explorar o interesse despertado nos estudantes pelo uso de indicadores alternativos para transmissão dos conceitos e foi plenamente atingido, considerando-se suas reações e comentários durante e após a prática.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção dos extratos brutos

Para obtenção do extrato bruto de *Tibouchina granulosa* e *Rododendron simsii* foram utilizadas aproximadamente 300 g de pétalas de flores recém-colhidas imersas em 300 mL de etanol, durante 48 horas, à temperatura ambiente. Após este período o solvente foi eliminado em um rota-evaporador, sob vácuo, a temperatura máxima de 40 °C até volume constante. O líquido viscoso obtido foi seco em estufa à vácuo a 40 °C, até peso constante. A evaporação natural do excesso de solvente ou um secador de cabelo com fase fria também podem ser utilizados.

O extrato de feijão preto foi obtido aquecendo-se 50 g de grãos de feijão preto, inicialmente com um mínimo de água até 70 °C, por 2 minutos. Finalmente adicionou-se 200 mL de água destilada, na qual se deixou por 5 minutos. O solvente foi eliminado em rota-evaporador (70 °C) e seco de maneira semelhante ao anterior. Este procedimento mostrou-se mais eficiente que outros testados para a extração dos corantes da casca do feijão preto (FP).

Os extratos assim obtidos foram conservados em congelador, acondicionados em frascos escuros e utilizados em todos os procedimentos de titulação.

Procedimentos

Soluções de hidróxido de sódio foram preparadas pelos estudantes usando água destilada recém fervida e pastilhas enxaguadas de acordo com procedimentos convencionais²⁰⁻²². Na padronização destas soluções, usou-se ftalato ácido de potássio como padrão primário, o qual foi previamente seco em estufa a 120 °C por duas horas, resfriado em dessecador após o que se preparou uma solução padrão 0,100 mol L⁻¹. As titulações foram efetuadas usando-se 25,0 mL de padrão ou massas adequadas para consumir até 40 mL de base, que foi adicionada à partir de uma bureta de 50 mL.

Na titulação das amostras de vinagre (de vinho tinto, de vinho branco e de álcool), foram utilizados 25,0 mL da amostra diluída 10 vezes, que foram titulados com o hidróxido de sódio padronizado.

Os indicadores utilizados foram fenolftaleína e os corantes naturais preparados dissolvendo-se 4 mg em 100 mL de água destilada, dos quais se utilizou 1,0 mL. Esta concentração de indicador foi a que apresentou os melhores resultados em testes anteriores à aplicação da prática. Caso se disponha de tempo, pode-se propor aos estudantes que façam este estudo, no sentido de enriquecer a discussão.

A prática foi testada em horário alternativo, com um grupo de estudantes voluntários de diversos níveis do curso de química, que trabalharam sob a supervisão dos autores. Procurou-se intervir o mínimo possível nos resultados obtidos, respeitando-se a habilidade e os conhecimentos dos voluntários.

Antes da prática foi feita uma preleção (aproximadamente 30 minutos), sobre o procedimento de titulação; indicadores, seu uso e propriedades e discutiu-se a análise e interpretação dos dados obtidos.

A avaliação dos resultados obtidos foi realizada por comparação dos erros relativos entre o indicador convencional e os extratos e o efeito didático, através de um questionário, aplicada aos estudantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a prática, foi proposto aos alunos que, após efetuarem as titulações usando o indicador convencional e os corantes naturais, eles deveriam responder a um questionário de avaliação do desempenho dos indicadores utilizados.

Os resultados obtidos nesta avaliação didática, estão resumidos na Tabela 1.

Padronização da base

Os estudantes foram orientados a titular 25,0 mL da solução padrão de ftalato ácido de potássio com a solução de hidróxido de sódio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2, na qual são comparadas as concentrações determinadas usando três extratos brutos (quaresmeira, azaléia e feijão preto), com aquelas da fenolftaleína.

Os resultados da fenolftaleína foram considerados de referência uma vez que este é o indicador recomendado nos livros texto para este caso^{20,21}.

O erros relativos ao indicador convencional se mostraram bastante satisfatórios em termos de análise volumétrica, considerando-se que os alunos estavam em diferentes níveis do curso, alguns ainda em fase de desenvolvimento de suas habilidades. Em adição, deve-se ressaltar que procurou-se intervir o mínimo possível para evitar inferências nas observações.

Os valores de volume de equivalência apresentados são o

Tabela 1. Respostas ao questionário proposto após a prática, para avaliar o desempenho dos indicadores naturais na titulação de vinagres.

Questão	Grupo 1(a)	Grupo 2(b)	Grupo 3(b)	Grupo 4(a)	Grupo 5(c)	Grupo 6(c)
1) Qual a cor observada antes da titulação?	Vermelho	Rosa	Rosa	Vermelho	Rosa	Rosa
2) Houve mudança de cor durante a titulação?	Não foi nítida	Sim, para verde	Sim, ficou verde	Difícil de ver	Tornou-se verde	Sim, foi para verde
3) Qual a cor observada com excesso de NaOH?	Castanho	Amarelo	Amarelo	Castanho	Amarelo	Amarelo
4) O que você aponta como vantagem nos indicadores naturais?	Baixo Custo	Fácil obtenção	Fácil Manuseio	Baixo Custo	Beleza e Baixo Custo	Fácil de obter
5) É possível a titulação utilizando-se de Corantes Naturais?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
6) Você já havia pensado nesta possibilidade?	Não	Não	Não	Não	Não	Não

(a) - Trabalharam com vinagre de vinho tinto; (b) - Trabalharam com vinagre de vinho branco; (c) - Trabalharam com vinagre de álcool.

Tabela 2. Erro relativo nos resultados da padronização de solução de NaOH usando biftalato de potássio como padrão primário e os indicadores naturais em comparação com fenolftaleína.

Indicador - alunos	V _{NaOH} */ mL	C _{NaOH} / mol L ⁻¹	Erro em relação à fenolftaleína / %
Fenolftaleína	25,50	0,0980	-
Feijão Preto - Grupo 1	25,95	0,0945	-3,6
Feijão Preto - Grupo 2	25,90	0,0946	-3,5
Azaléia - Grupo 3	25,75	0,0971	-0,9
Azaléia- Grupo 4	25,65	0,0955	-2,6
Quaresmeira- Grupo 5	25,70	0,0953	-2,5
Quaresmeira Grupo 6	25,85	0,0948	-3,3

* Média de duas determinações, com concordância de 0,2 mL.

resultado da média aritmética de duas titulações sucessivas, com concordância a critério do professor (no presente caso, ±

0,2 mL). Em caso de discrepância deve-se recomendar aos alunos que repitam a titulação.

Titulação dos vinagres comerciais

Neste caso, o objetivo foi quantificar o teor de ácido acético em amostras reais, aqui, vinagres de vinho branco, vinho tinto e de álcool. Apesar do experimento ser bastante comum em cursos de química geral e análise quantitativa, o uso dos corantes naturais pode enriquecer sobremaneira a discussão, aproveitando a curiosidade e o interesse despertado nos estudantes por esses indicadores alternativos.

A atenção dos estudantes para o trabalho experimental também fica aguçada pela expectativa em relação aos resultados, com excelente efeito sobre o entendimento dos procedimentos experimentais e os conceitos abordados.

Dos resultados obtidos pelos alunos, os quais são apresentados na Tabela 3, foi observado que no caso do vinagre de vinho tinto, a viragem dos indicadores alternativos não é clara

Tabela 3 – Resultados da titulação de amostras de vinagre com NaOH.

Grupo	Tipo de Vinagre	Concentração (% m/v)						
		IC	RS	E1	TG	E2	FP	E3
1	Vinho Tinto	4,41	4,12	-6,6	4,50	2,0	4,25	-3,6
2	Vinho Branco	4,25	4,29	0,9	4,41	3,7	4,47	5,2
3	Vinho Branco	4,53	4,47	-1,3	4,49	-0,9	4,45	-1,8
4	Vinho Tinto	4,30	4,58	6,5	4,56	6,0	4,62	7,4
5	Álcool	4,39	4,47	1,8	4,60	4,7	4,53	3,1
6	Álcool	4,49	4,51	0,4	4,54	1,1	4,56	0,2

IC – Indicador Convencional; RS – *Rhododendron simsii* (azaléia); TG – *Tibouchina granulosa* (quaresmeira); FP – *Phaseolus vulgaris* (feijão preto); E1 = erro relativo entre o valor encontrado usando RS e fenolftaleína; E2 = erro relativo entre o valor encontrado usando TG e fenolftaleína; E3 = erro relativo entre o valor encontrado usando FP e fenolftaleína.

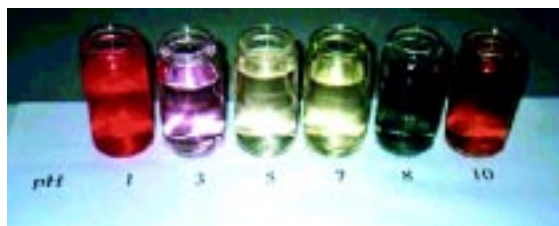
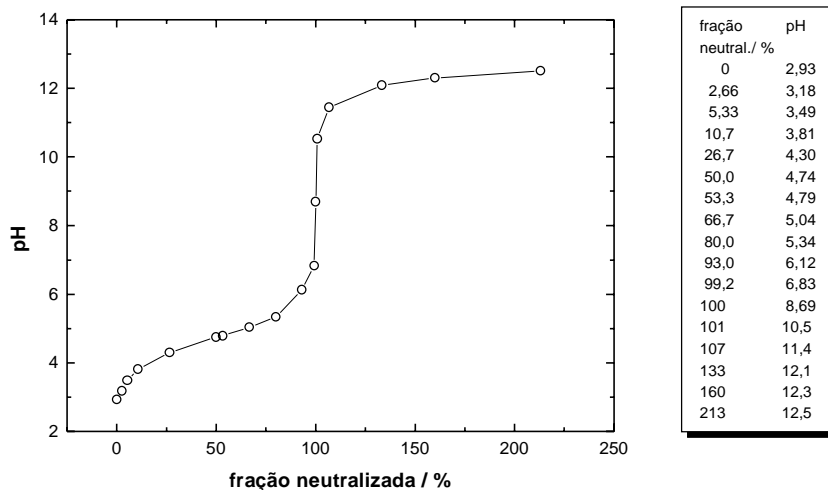


Figura 2. Utilização da escala de cores obtida com o extrato bruto de *Tibouchina granulosa* (quaresmeira), para acompanhar a curva calculada para titulação do vinagre diluído 10 vezes. No cálculo utilizaram-se as seguintes considerações: concentração do ácido acético 0,4% p/v (0,075 mol L⁻¹), $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, para o ácido. As cores apresentadas pelo extrato de FP são semelhantes.

passando de vermelho para castanho no ponto final. Como conseqüência, observam-se erros relativos elevados em relação a fenoltaleína.

Esta interferência deve ser causada pela presença de antocianinas e outros compostos da uva^{23,24}, os quais podem estar quimicamente alterados pelo processo de fermentação, não funcionando como indicadores de acordo com testes realizados, sendo um ponto bastante interessante de discussão com os estudantes acerca da influência da natureza da amostra na visualização do ponto final.

No caso do vinagre de vinho branco, a viragem se mostrou nítida e reproduzível, como pode ser observado nos resultados obtidos. Alguns estudantes chegaram a erros menores que 1% em relação à fenoltaleína. A mudança de coloração se dá de rosa para verde, demonstrando que neste caso, a ausência de antocianinas na amostra melhora a nitidez da viragem, apesar do tom amarelado deste tipo de vinagre.

Porém, os melhores resultados em termos de visualização do ponto final, foram obtidos usando-se vinagre de álcool. A ausência de coloração da amostra permite observar nitidamente a mudança de coloração de rosa para verde no ponto final. Este efeito confere resultados muito positivos, tanto em termos didáticos quanto quantitativos.

Uma outra vantagem dos indicadores alternativos é a possibilidade de acompanhamento visual da variação do pH durante a titulação, uma vez que se trata de uma mistura de corantes.

Pode-se por exemplo, mostrar aos alunos uma tabela de pH calculado para diversas frações de ácido acético neutralizado e comparar o andamento da titulação usando uma escala das cores apresentadas pelos extratos em diferentes pH. Exemplos destas escalas já foram apresentados anteriormente¹.

Na Figura 2, apresenta-se uma sugestão para este tipo de discussão, em que calcularam-se os valores de pH para algumas frações neutralizadas de uma solução de ácido acético 0,4% p/v (0,075 mol L⁻¹, correspondente ao vinagre diluído 10 vezes), titulado com uma solução de base forte²⁵. Usando-se a escala de cores para a quaresmeira como exemplo, é possível estimar o pH observado durante a titulação e através dos dados acima pode-se discutir com os estudantes pontos notáveis que ocorrem durante a titulação, tais como, a solução inicial de ácido fraco; a formação do sistema tampão; o pH de meia titulação (equivalente ao pK_a); o pH de viragem, dado pela hidrólise da base conjugada formada pela neutralização do ácido fraco e a parte final, na qual o pH é controlado pelo excesso de base.

Avaliação de resultados

Aproveitando-se a variação numérica observada nos resultados pode-se discutir princípios de estatística e a busca da análise química pelo "valor real", que neste caso é diferente do valor obtido pela fenoltaleína, o qual é apenas um valor de referência.

Pode-se apresentar os conceitos de média, desvio padrão, limites de confiança e rejeição de resultados, usando tanto as determinações com os diferentes indicadores, bem como

trabalhar com os resultados de vários estudantes para um mesmo indicador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo apoio financeiro e pela bolsa de MHFBS e aos estudantes que participaram voluntariamente e com interesse.

REFERÊNCIAS

1. Couto, A. B.; Ramos, L. A.; Cavalheiro, E. T. G.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 221.
2. GEPEQ.; *Química Nova na Escola* **1995**, *1*, 32.
3. GEPEQ.; *Química Nova na Escola* **1995**, *1*, 33.
4. Curtrigth, R.D.; Ryneardson, J. A. ; Markwell, J.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 682.
5. Lalitha, N.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 432.
6. Kimbrough, D. R.; *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 987.
7. Mebane, R.C.; Rybolt, T.R.; *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 285.
8. Alkema, J.; Seager, S.L.; *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 183.
9. Sequin-Frey, M.; *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 301.
10. Foster, M.; *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 107.
11. Anwar, M. H.; *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 29.
12. Geissman, T.A. ; *J. Chem. Educ.* **1941**, *18*, 108.
13. Brouillard, R.; In *The Flavonoids*; Harborne, J.B., Ed.; Chapman na Hall; London, 1988; p 525.
14. Brouillard, R.; Dubois, J.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1359.
15. Brouillard, R.; Delaporte, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8461.
16. Gouveia-Matos, J. A. M.; *Química Nova na Escola* **1999**, *10*, 6.
17. Takeoka, G. R.; Dao, L. T.; Full, G. H.; Wong, R. Y.; Harden, L. A. ; Edwards, R. H.; Berrios, J. de J.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3395.
18. Ikan, R.; *Natural Products – A Laboratory Guide*. 2nd Edition; Academic Press; New York, 1991; p 6.
19. Ministério da Educação e Cultura. Texto da Lei das Diretrizes e Bases da Educação, <http://www.mec.gov.br>, consultado em 25/10/1999.
20. Baccan, N.; de Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*; 2^a Ed.; Edgard Blücher, Campinas, 1985
21. Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*; DTC Editora; São Paulo, 1992.
22. Silva, R. R.; Bocchi, N.; Rocha-Filho, R. C.; *Introdução à Química Experimental*; McGraw Hill; São Paulo, 1990; p 81.
23. Robards, K.; Antolovich, M.; *Analyst* **1997**, *122*, 11R.
24. Gibson, J. F.; *Educ. Chem.* **1997**, 123.
25. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Analytical Chemistry – An Introduction*; 6th Ed.; Saunders College Publishers, New York, 1994.