Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Aprendizagem de conceitos de equilíbrio químico em solução aquosa
no contexto de um curso de graduação em Química**

RENATA BERNARDO ARAUJO

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo,
como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2018

RENATA BERNARDO ARAUJO

**Aprendizagem de conceitos de equilíbrio químico em solução aquosa no contexto
de um curso de graduação em Química**

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo,
como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**.

Área de Concentração: Química
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Yassuko Yamamoto

***Versão corrigida da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no dia 21/09/2018. A versão original encontra-se disponível na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP-RP.**

**RIBEIRÃO PRETO - SP
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Araujo, Renata Bernardo

Aprendizagem de conceitos de equilíbrio químico em solução aquosa no contexto de um curso de graduação em Química. Ribeirão Preto, 2018.

132 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP– Área de concentração: Química.

Orientadora: Iamamoto, Yassuko.

1. Equilíbrio químico. 2. Mediação pedagógica. 3. Três níveis do conhecimento químico. Formação de professores.

Renata Bernardo Araujo. Aprendizagem de conceitos fundamentais de equilíbrio químico em solução aquosa em um curso de graduação em química. Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

DEDICATÓRIA

*Pela Fé que toca a alma,
que comove o espírito,
acalma e transforma vidas.*

*Pelo Amor que existe no poder da criação,
e faz permanecer o bem,*

*dedico este trabalho ao meu esposo
Ézio, companheiro, meu abraço da
chegada e da partida, sonho e
alegria na esperança de um futuro
melhor. Obrigada, por fazer parte
de mais essa conquista!Te amo!!*

AGRADECIMENTOS

A professora Yassuko Iamamoto, por ser mais que minha orientadora, uma amiga. Você é um exemplo de pessoa e professora que quero guardar sempre em meus pensamentos, por sua sabedoria, compreensão, companheirismo, silêncio quando necessário e conselhos agradáveis. Muito obrigada de coração, por ter me acolhido em seu laboratório, na sua sala, em sua casa, pela presença em minha vida e trajetória acadêmica, por ter me ensinado tantas coisas boas de Química e da vida com seu jeito simples de ser.

Ao Ézio meu grande incentivador e companheiro na caminhada profissional;

Aos meus pais pela vida e criação. E ao meu irmão, vocês são exemplos de humildade e vida nesta terra;

A professora Daniela Gonçalves de Abreu Favacho, pelas discussões e co-orientação neste trabalho, pela amizade, companhia e contribuições para o meu crescimento profissional;

A professora Joana de Jesus Andrade pela amizade, companheirismo, discussões e sugestões de leitura;

Aos colegas de laboratório: Fabrício, Isaltino, Lucas, Cláudio, Jader e Leandro;

Aos colegas do Ensino de Química: João Ricardo Sanchez meu grande irmão na caminhada acadêmica, Wallace e Daniela Mica;

Aos funcionários do Departamento de Química da FFCLRP/USP;

Às funcionárias e amigas da Casa de Hospedes, em especial à Shirlene pela amizade, atenção e carinho;

Às muitas amizades que construí em Ribeirão Preto durante esta minha caminhada, professor Serra e as professoras Ana Paula Ramos, Márcia Mesquita e Cynthia Manso, e aos funcionários do departamento de Química, Lâmia, ao senhor Dias e as colegas da limpeza;

A Deus por ter me concedido tanta força e coragem para chegar até aqui.

E a todos que de alguma forma participaram desta minha trajetória.

RESUMO

O tema equilíbrio químico está presente em grande parte das disciplinas dos currículos de Química, pois a compreensão deste tema contribui para a interpretação de diversos aspectos das transformações químicas, como em processos naturais e industriais. Dessa forma, a abordagem desse conteúdo é considerada essencial para a formação do professor de Química. A literatura relata as dificuldades de ensino-aprendizagem do equilíbrio químico, devido à abstração necessária para compreender principalmente o nível teórico-conceitual. O aluno muitas vezes não consegue transitar nos três níveis do conhecimento químico (fenomenológico, representacional e teórico-conceitual). Neste contexto, foram feitas as seguintes questões de pesquisa: Como os licenciandos mobilizam os três níveis do conhecimento químico nas metodologias de ensino propostas? Como contribuir na superação das dificuldades na aprendizagem dos conceitos de equilíbrio químico em soluções aquosas? Para responder a essas questões foram propostas neste trabalho quatro atividades: a) Algumas características das soluções aquosas; b) A Química do Celobar[®]; c) Sistema tampão e d) Acidente em Mariana (MG) e seus impactos ambientais. Essas atividades em sequência de ensino foram aplicadas e analisadas no contexto de uma disciplina introdutória de Química Analítica. Participaram da pesquisa estudantes de duas turmas do terceiro semestre do curso de Licenciatura em Química. Esta é uma pesquisa qualitativa, e foi baseada principalmente nos aportes teóricos de Vigotski e Bachelard. Por meio da análise dos diálogos e respostas escritas dos grupos, além das dificuldades inerentes ao conceito de equilíbrio químico, observamos também que obstáculos epistemológicos surgiram como entraves para a compreensão do tema. Assim, por meio do trabalho cooperativo de construção do conhecimento e da mediação pedagógica foi possível a reelaboração do conceito científico adequado para superar o obstáculo. A linguagem expressa nos diálogos, bem como as respostas escritas, foram as ferramentas de investigação para compreendermos a mobilização nos três níveis, e o avanço na construção dos conceitos científicos. Ao final da disciplina na última atividade os alunos resgataram os conceitos científicos desenvolvendo com sucesso a marcha analítica. A metodologia utilizada como uma sequência de atividades sobre os conceitos de equilíbrio químico poderá contribuir para a melhoria do ensino-aprendizagem deste conteúdo na formação de professores de Química.

Palavras-chave: Equilíbrio químico; mediação pedagógica; três níveis do conhecimento químico; formação de professores; atividades em sequência de ensino

ABSTRACT

The topic chemical equilibrium is present in most disciplines of the Chemistry curriculum: understanding this topic contributes to the interpretation of several aspects of chemical transformations taking place in natural and industrial processes. Therefore, approaching this content during chemistry teacher training is essential. There are literature reports concerning the teaching-learning difficulties encountered during the study of chemical equilibrium. These difficulties are due to the abstraction that is necessary to understand this topic at the theoretical-conceptual level, and to the fact that students cannot articulate the three levels of chemical knowledge (phenomenological, representational, and theoretical-conceptual). In this context, the following research questions arose: How do undergraduate chemistry students articulate the three levels of chemical knowledge in the proposed teaching strategies? How can we contribute to overcoming difficulties during the learning of concepts of chemical equilibrium in aqueous solutions? To answer these questions, we propose conducting activities on four topics: a) Some characteristics of aqueous solutions; b) Chemistry of Celobar®; c) Buffer System, and d) Accident in Mariana (MG) and its environmental impacts. We applied and analyzed these activities in a teaching sequence during the introductory discipline of Analytical Chemistry offer to two classes of university students attending the third semester of the Chemistry undergraduate program. This research is qualitative and in based on the theoretical contributions of Vigotski and Bachelard. By analyzing the dialogues and written responses produced by the groups of students and after considering the difficulties inherent to the concept of chemical equilibrium, we concluded that epistemological obstacles prevented understanding of the topic. Through cooperative work of knowledge construction and pedagogical mediation, we were able to rework the appropriate scientific concept and to overcome these obstacles. The language expressed in the dialogues and the written responses were the research tools that helped us to understand mobilization at all three levels and to advance the construction of scientific concepts. In the last activity of the discipline, the students revisited the scientific concepts by successfully developing the analytical separation. The methodology used here consisted of a sequence of activities about the concepts of chemical equilibrium and may contribute to improving the teaching and learning of this content during chemistry teacher training.

Keywords: Chemical equilibrium; pedagogical mediation; three levels of chemical thought; chemistry teacher training; activities in teaching sequence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Três níveis do conhecimento químico.....	10
Figura 2.	Esquema de separação dos cátions em grupos analíticos e os respectivos reagentes de grupo.....	32
Figura 3.	Aula-Cálculo de pH para um sistema tampão.....	37
Figura 4.	Aula-Cálculo de pH para um sistema tampão.....	38
Figura 5.	Aula sobre o funcionamento do sistema tampão.....	89
Figura 6.	Slide referente a este trecho da aula.....	92
Figura 7.	Exemplo do esquema de separação analítica dos grupos II, III, IV e V.....	94
Figura 8.	Separação analítica montada pelos alunos.....	95
Figura 9.	Exemplo de esquema de separação elaborado por um grupo de estudantes.....	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Síntese de algumas das concepções alternativas/dificuldades referentes ao tema equilíbrio químico.....	15
Quadro 2. Articulação dos três níveis do conhecimento químico.....	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.2 Objetivos	11
1.3 Breve revisão da literatura sobre equilíbrio químico	11
1.4 A pesquisa no ensino de Ciências/ Química e a formação de professores	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA	22
2.1 A construção do conhecimento na sala de aula: algumas contribuições das perspectivas de Vigotski e Bachelard	22
2.2 Metodologia de ensino e procedimentos metodológicos adotados para a coleta de dados	31
2.3 Metodologia de análise dos dados	40
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 Atividade A - Algumas características das soluções aquosas	42
3.2 Atividade B - A Química do Celobar®	58
3.3 Atividade C - Sistema tampão	70
3.4 Atividade D – Acidente em Mariana (MG) e seus impactos ambientais	90
4 CONCLUSÃO	100
5 REFERÊNCIAS	102
6 APÊNDICE	111
Apêndice A: Questionário para a atividade preparatória sobre o Acidente em Mariana (MG)	111
Apêndice B: Termo de consentimento livre e esclarecido	113
7 ANEXOS	115
Anexo A: Tabela das constantes de ionização de ácidos e bases	115
Anexo B: Tabela das regras de solubilidade	117
Anexo C: Regras práticas para escrever equações iônicas	118
Anexo D: Tabela das constantes de solubilidade dos cátions do grupo II	120
Anexo E: Tabela dos valores de K _{ps} para os sulfetos do grupo III e IV	121
Anexo F: Artigo para a atividade sobre o caso do Celobar	122
Anexo G: Artigo para a atividade sobre o sistema tampão	124
Anexo H: Laudo utilizado na atividade sobre o acidente em Mariana (MG)	128

1 INTRODUÇÃO

O tema equilíbrio químico está presente em grande parte das disciplinas de Química, pois a compreensão deste tema contribui para a interpretação de diversos aspectos das transformações químicas, como em processos naturais e industriais, assim este conteúdo é considerado essencial para a formação do profissional Químico.

A literatura relata as dificuldades de ensino-aprendizagem do equilíbrio químico sendo este considerado um dos conceitos mais difíceis no currículo de química, devido à abstração necessária para compreender principalmente o nível teórico-conceitual (ADAMS, 1940; PEREIRA, 1989; BERQUIST; HEIKKINEN, 1990; TYSON, TREAGUST e BUCAT, 1999; SOLOMONIDOU; STAVRIDOU, 2001; RAVIOLO; AZNAR, 2003; PIQUETE; HEIKKINEN, 2005; ÖZMEN, 2007; BERTOTTI, 2011). Segundo Quílez-Pardo e Solaz-Portoléz (1995), isto se deve ao seu caráter abstrato e demanda de domínio de vários conceitos subordinados, tais como reações ácido-base e suas teorias, solubilidade e reações de oxidação e redução (VOSKA; HEIKKINEN, 2000).

A tradicional aula prática de Química, no ensino médio e na universidade, é direcionada para a aprendizagem de procedimentos estabelecidos por roteiros experimentais e elaboração de relatórios, dessa forma a interpretação teoria-experimento fica a desejar (SCHNETZLER; SILVA; ANTUNES-SOUZA 2016). Assim, a pesquisa em ensino de Ciências requer da aula experimental uma abordagem na discussão e interpretação do fenômeno (SILVA; MACHADO; TUNES, 2010). No entanto, essa ação precisa favorecer a articulação da teoria com o experimento, pois como Souza et al. (2013) nós apoiamos que o professor incentive o estudante a pensar sobre o que ele está fazendo, não sendo suficiente somente manipular vidrarias e reagentes, ele deverá ser capaz de manipular ideias (problemas, teorias, explicações e outros).

Sendo assim, partindo do diagnóstico das dificuldades com relação ao processo de ensino e aprendizagem de conceitos químicos em cursos de Química. Percebe-se que algumas dificuldades são recorrentes nas aulas de química, os estudantes têm dificuldade de compreender as reações químicas que ocorrem, por exemplo, diferenciar as reações de neutralização ou de precipitação dos respectivos sistemas em equilíbrio químico e representá-las, bem como o significado das constantes de ionização ou constantes de produto de solubilidade. Dessa forma, há dificuldades para relacionar o fenômeno observado com o

conceito químico envolvido. Segundo Naklet (1992) se um aluno não consegue interpretar um conceito em termos teórico-conceituais, então esse aluno não aprendeu química. Dessa forma, consideramos que para uma melhor compreensão da química, o estudante transite entre os três níveis do conhecimento químico propostos por Jonhstone (2000, p. 11, tradução nossa) “*nível macroscópico: o que pode ser visto, tocado e sentido; nível submicroscópico: átomos, moléculas, íons e estruturas e o nível representacional: símbolos, fórmulas, equações, molaridade, manipulação matemática e gráficos*”. O triângulo a seguir (figura 1) representa o modelo proposto por Jonhstone.

Figura 1: Três níveis do conhecimento químico.

Fonte: Adaptado de Jonhstone (1991; 2006; 2010).

Como existem muitas definições e entendimentos referentes ao triângulo, neste trabalho consideramos as definições reportadas por (MACHADO, 1999; MORTIMER, MACHADO; ROMANELLI, 2000; SCHNETZLER, SILVA; ANTUNES-SOUZA, 2016). Segundo Machado (1999) o conhecimento químico é expresso em três níveis: *o fenomenológico, o teórico-conceitual e o representacional*. No *nível fenomenológico* (dimensão macroscópica) estão os fenômenos passíveis de visualização concreta, bem como de análise ou determinação das propriedades dos materiais e de suas transformações. Nesse nível, estão inclusos os fenômenos que podem ser reproduzidos em laboratório, ou observados nas vivências e ocorrências químicas do mundo social, possibilitando ao estudante uma experiência real.

No *nível teórico-conceitual* (dimensão submicroscópica) informações de natureza atômico-molecular, que envolvem explicações baseadas em modelos abstratos como: átomo, molécula, íon, elétron, estes tem a finalidade de explicar e fazer previsões relacionadas ao nível fenomenológico. E o *nível representacional*, que se constitui em conteúdos químicos de natureza simbólica, compreendendo informações referentes à linguagem química como fórmulas e equações químicas. São ferramentas simbólicas utilizadas para representar a

relação teoria e fenômeno. Sendo assim, a construção do conhecimento em sala de aula é proveniente das articulações entre os três níveis citados.

Assim, considerando as dificuldades no ensino-aprendizagem do equilíbrio químico, foram propostas neste trabalho atividades em sequência de ensino com enfoque no equilíbrio químico de soluções aquosas no contexto de uma disciplina introdutória de Química Analítica. Neste contexto tínhamos as seguintes questões de pesquisa: Como que os licenciandos mobilizam os três níveis do conhecimento químico a partir de determinadas estratégias de ensino propostas? Seria adequado adotá-las como estratégias de ensino? Como contribuir na superação das dificuldades na aprendizagem dos conceitos de equilíbrio químico em soluções aquosas?

1.2 Objetivos

Objetivo geral

Compreender como o aluno articula os três níveis do conhecimento químico: fenomenológico, teórico-conceitual e representacional a partir de uma sequência de atividades sobre equilíbrio químico.

Objetivos específicos

Propor atividades em sequência de ensino com a finalidade de categorizar os três níveis do conhecimento químico, bem como identificar as articulações entre os níveis.

Identificar as dificuldades de aprendizagem bem como os obstáculos epistemológicos e lidar com estes por meio de um método de ensino, que considera o trabalho cooperativo de construção do conhecimento e da mediação pedagógica em sala de aula, em uma disciplina introdutória de Química Analítica (QA).

Contribuir para a melhoria do ensino-aprendizagem sobre os conceitos envolvendo equilíbrio químico e para uma boa formação de professores de Química.

1.3 Breve revisão da literatura sobre equilíbrio químico

Muitos autores têm investigado diferentes aspectos da compreensão e concepções alternativas dos estudantes sobre equilíbrio químico. Pereira (1989) apresentou uma revisão das principais publicações sobre ensino e aprendizagem de equilíbrio químico, baseadas nas

experiências dos autores com alunos do ensino médio e superior. Algumas das dificuldades apresentadas por este autor são descritas a seguir:

- Interpretação da natureza dinâmica do equilíbrio químico: os alunos não compreendem por que o conceito de equilíbrio pode ser encontrado em outros contextos, como por exemplo, na física, é utilizado para explicar algo “parado”, e na química envolve “movimento”. Segundo Souza et al. (2013, p. 33):

No ensino de equilíbrio químico é de fundamental importância que o aluno visualize o sistema em equilíbrio não como compartimentos separados e independentes, que percebam que a rapidez da reação direta e inversa são iguais ao se atingir o equilíbrio químico, que saibam interpretar como o aumento da pressão ou das quantidades de reagentes perturbam o equilíbrio químico, que considerem que a constante de equilíbrio químico permanece constante a uma dada temperatura, e que compreendam o dinamismo e a coexistência de reagentes e produtos. No entanto, algumas concepções prévias relacionadas a este assunto acabam por inibir a compreensão do aluno e mesmo suas experiências com situações por eles vivenciadas, tais como andar de bicicleta, observar uma balança, acabam por dificultar a compreensão sobre este tema.

- Fundamentado em Hackerman (1946), Pereira (1989) enfatizou a interpretação de uma mistura em equilíbrio químico, que o sistema em equilíbrio é considerado pelos alunos como dois compartimentos separados, sendo de um lado o reagente e de outro o produto. O autor argumenta que a origem desta concepção é proveniente da representação da equação química, que consiste no reagente e produto separados por uma flecha dupla, e de explicações ao tratar alterações no sistema em equilíbrio químico que incluem o sentido físico (direita ou esquerda). Para a melhor compreensão do tópico o autor sugere uma discussão sobre a composição de uma mistura em equilíbrio, em termos de concentração considerando o valor da constante de equilíbrio;

- Princípio de Le Chatelier: Pereira (1989) afirma que diferentes autores consideram que o princípio muitas vezes é utilizado pelos alunos em situações nas quais ele não se aplica, há situações nos livros didáticos em que o princípio aparece com sentido ambíguo. Assim, são sugeridas reformulações para que sejam evitadas as dificuldades de interpretação, e que as explicações, sejam feitas com base na constante de equilíbrio;

- Concentração: a) é revelada a dificuldade dos alunos referente aos coeficientes da equação química ao representar a expressão da constante de equilíbrio para realizar o cálculo das concentrações das espécies; b) Dificuldade referente às concentrações expressas nas

- Problemas numéricos: o aluno não pensou sobre o processo e resolveu o problema substituindo os valores na expressão da constante, outros consideram a aproximação dos valores de concentração e não fica claro aos alunos o porquê dessa aproximação. Sugere-se nestes casos que o aluno leia o problema com atenção, escreva a equação química e as equações matemáticas necessárias. Devem-se considerar os dados como os valores das constantes de equilíbrio, as condições da reação e avaliar quando determinados valores podem ser desprezados e as aproximações válidas na resolução do problema.

[...] a importância de se mudar de foco. Isto significa desfocalizar um pouco o quadro negro ou a lousa, desfocalizar um pouco a palavra onipotente do professor, o profundo domínio do livro didático. Significa, então, focalizar o fenômeno. Trazer o fenômeno para o centro de nossa sala de aula, e observá-lo. Dar a palavra a nossos alunos e alunas e tentar perceber o que eles pensam sobre o que observam e como podem explicar o que observam utilizando modelos para a constituição das substâncias. Discutir com os alunos as relações entre o fenômeno, os modelos atômico-moleculares e as representações. Essas orientações parecem simples, mas não são. Exigem de nós, professores, um trabalho constante para superarmos nossas próprias dificuldades e inseguranças para compreender os fenômenos.

$$2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \quad (\text{eq. } 1)$$

AmareloLaranja

A questão tratava da adição a essa solução de determinado volume de mesma concentração de dicromato de sódio. Neste exemplo o equilíbrio químico foi interpretado pelos estudantes de forma equivocada. A maioria dos estudantes respondeu que a solução torna-se amarela, e justificaram que para contrapor o aumento da quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ o sistema irá formar mais $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$. Esse resultado reforça a ideia de que o “deslocamento de equilíbrio para a direita ou para a esquerda” num sistema em equilíbrio se constitui num obstáculo epistemológico, que impede o estudante de pensar em termos de concentração, e assim, chegar à resposta cientificamente aceita, que é – *a solução permanece inalterada – não há mudança na concentração das espécies*. Neste caso há um aumento de volume e a unidade de concentração em mol L^{-1} não foi alterada.

Estes autores sugerem que alguns termos que podem causar interpretações equivocadas devem ser omitidos. Nesta mesma direção Quílez (1997) afirma que o Princípio de Le Chatelier é um obstáculo epistemológico que impede a aprendizagem significativa dos conceitos de equilíbrio químico.

Rocha et al. (2000) discutiram as dificuldades conceituais dos estudantes, alegando que os mesmos não têm clareza do significado de equilíbrio químico e não sabem representar adequadamente os sistemas, representam de forma incorreta as reações químicas; têm concepção de sistema em equilíbrio como dois compartimentos separados; entendem e aplicam inadequadamente o princípio de Le Chatelier.

Raviolo (2001) discutiu um problema que foi aplicado aos alunos de ensino médio e superior com o objetivo de avaliar o conhecimento dos estudantes sobre equilíbrio de solubilidade e diagnosticar dificuldades em relação aos conceitos prévios. Assim, por meio da apresentação de uma figura que mostra o sal de cloreto de prata e seus íons em solução: os íons são ilustrados e numerados aleatoriamente, cada número corresponde a um par Ag^+ (tamanho menor) e Cl^- (tamanho maior) representados em círculos numerados. O trabalho exigiu que os alunos explicassem a imagem nos três níveis do conhecimento químico: fenomenológico, teórico-conceitual e representacional. Algumas dificuldades são apontadas pelo autor, tais como, a escrita da equação, pois os alunos têm dificuldade em identificar as espécies envolvidas a partir da representação com partículas, ou seja, não conseguem articular o nível representacional como o nível teórico-conceitual; não escrevem os estados de agregação correspondentes aos compostos na equação química; omitem a seta dupla; confundem a equação química com a situação experimental específica (fenomenológico

apresentado na solução da figura), por exemplo, a figura apresentou além do retículo cristalino, seis círculos sendo três referentes a íons cloreto e três a íons prata, eles escreveram $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons 3\text{Cl}^{-}_{(aq)} + 3\text{Ag}^{+}_{(aq)}$ de acordo com a representação no nível fenomenológico. Neste trabalho o autor conclui que nos desenhos utilizados para avaliar a compreensão em nível teórico-conceitual, os estudantes devem ser capazes de associar as partículas a modelos e analogias. É importante discutir com eles sobre o que é o modelo e, como em todos os modelos, apresentar suas limitações. Por exemplo, o modelo usado é bidimensional e estático e representa um número reduzido de partículas. Durante a resolução desse problema, os alunos se mostram altamente motivados e participam ativamente da discussão de suas próprias respostas e de seus colegas.

Raviolo e Aznar (2003) apresentaram uma revisão de estudos publicados em artigos e livros que abordam as concepções alternativas dos estudantes do ensino médio e superior em relação ao equilíbrio químico. Esta abordagem reforça as críticas que são feitas ao ensino tradicional, baseado na transmissão de conhecimentos. Uma referência obrigatória é a investigação de Johnstone, MacDonald e Webb (1977), referindo-se a concepções alternativas como dificuldades conceituais. Neste sentido, a respeito da terminologia, se observa um progressivo abandono, com o passar do tempo, do termo “concepção errônea” (equivoco), que tem sido especialmente substituído por “concepção alternativa”. A seguir transcrevemos algumas das concepções alternativas ou dificuldades classificadas pelos autores (Quadro 1).

Quadro 1: Síntese de algumas das concepções alternativas/dificuldades referentes ao tema equilíbrio químico.

Categoria	Concepção alternativa/ dificuldade
a) Conceitos prévios que se utilizam no estudo do equilíbrio químico.	<ul style="list-style-type: none"> - Não conseguem diferenciar quantidade de concentração. Ex. massa-concentração. - Não consideram reações químicas reversíveis, não diferenciam reações químicas reversíveis ou irreversíveis; - Dificuldades em matemática e estequiometria; - Inadequada compreensão microscópica de reação química.
b) Linguagem, símbolos e constante de equilíbrio.	<ul style="list-style-type: none"> - Associam o termo “equilíbrio” a uma igualdade e imobilidade; - Interpretação incorreta da dupla flecha com comprimentos diferentes - Desconhecem quando K é uma constante;
c) Efeitos das variáveis sobre um sistema em equilíbrio.	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicações do raciocínio referente ao princípio de Le Chatelier a situação inadequadas; - Dificuldades ao comparar as concentrações entre um equilíbrio inicial e final;
d) Equilíbrios heterogêneos	<ul style="list-style-type: none"> - Confusão entre massa e concentração; - Não compreendem os sólidos; - A adição de mais sólido modifica o equilíbrio.

Fonte: Adaptado de Raviolo e Aznar (2003).

Teixeira-Junior e Silva (2009) pesquisaram as dificuldades e concepções na formação inicial de professores. O trabalho foi realizado com 47 alunos do curso de licenciatura em Química de uma universidade pública. Os estudantes foram avaliados quanto à compreensão do equilíbrio químico, à representação e ao princípio de Le Chatelier. Os resultados corroboram com os relatos e apontamentos feitos por Pereira (1989), Raviolo e Aznar (2003) com relação às dificuldades conceituais referentes ao equilíbrio químico. Assim, sugerem maior atenção e investimentos na formação científica de professores.

Özmen (2007) realizou uma investigação sobre as concepções alternativas em equilíbrio químico, com estudantes do ensino médio. Foi também elaborado um questionário com texto que corrige de forma clara as concepções alternativas. Após serem identificadas as dificuldades dos estudantes por meio da correção dos questionários, o texto foi debatido em sala de aula com os estudantes, de forma a trabalhar os conceitos científicos corretamente. Na avaliação final, o mesmo teste foi repetido, e foi observado que o texto ajudou os estudantes a apresentarem respostas cientificamente aceitas.

Ghirardi, et al. (2014; 2015) propuseram seqüências didáticas com o objetivo de ensinar o conceito de equilíbrio químico para estudantes de ensino médio. Essa seqüência considerou a evolução do conceito de equilíbrio químico numa perspectiva histórica e epistemológica do conceito, as concepções alternativas, as dificuldades de aprendizagem destacadas no ensino de ciências e pelas pesquisas em educação. Aponta também a necessidade de dar ênfase a ambos, conteúdo e processo de aprendizagem do estudante. Os autores concluíram que este tipo de estratégia de ensino permitiu que os alunos aprendessem ativamente.

Existem também relatos da dificuldade de ensino-aprendizagem do sistema tampão, Fiorucci, Soares e Cavalheiro (2001) apresentaram o desenvolvimento histórico e contextualizado sobre o sistema tampão e uma discussão do tópico em termos do equilíbrio químico ácido-base. Estes autores reconhecem que a compreensão teórico-conceitual da capacidade tamponante não tem sido efetivada pela falta de uma associação com explicações que remetem aos conceitos de equilíbrio.

Orgill e Sutherland (2008) realizaram uma pesquisa com estudantes de Química Geral, Química Analítica e Bioquímica, por meio de entrevistas e testes. E analisaram a compreensão dos alunos sobre sistema tampão. Os resultados indicaram que as explicações dos alunos são baseadas no nível fenomenológico, eles descreveram com facilidade a função

dos tampões que é manter o pH constante, porém apresentaram dificuldades nos níveis teórico-conceitual (explicações em termos de reações ácido-base) e representacional (equações químicas e cálculos de pH). Os autores sugerem que nos cursos de graduação em Química o professor faça intervenções que permitam aos alunos a compreensão dos conceitos de sistema tampão e a articulação com os níveis: representacional e fenomenológico.

Bertotti (2011) avaliou as dificuldades e concepções alternativas dos estudantes iniciantes no curso de graduação em Química. Ele destaca algumas dificuldades dos estudantes, no caso de soluções tampão, um sistema em equilíbrio químico em soluções aquosas envolvendo reações ácido-base. Assim, quando se exemplifica a adição de uma espécie química que perturba o equilíbrio químico, o aluno não relaciona a natureza da reação entre o reagente adicionado e as espécies químicas em solução. Faltando também, clareza sobre a quantidade de matéria (mols) e a concentração (mol L^{-1}).

Observamos nesta breve revisão que as dificuldades e concepções alternativas apontadas pelos autores são recorrentes tanto no ensino médio quanto no ensino superior. A respeito destas dificuldades e concepções alternativas Quílez-Pardo e San José (1995) defendem que em muitos casos estas idéias se devem, entre outras causas, às analogias que professores e os livros didáticos usam para ensinar o conceito de equilíbrio químico, e podem estar associadas com problemas de linguagem. Diante das dificuldades apresentadas sobre o tema, Souza et al. (2013, p. 34) afirmam que:

Conhecer as concepções prévias que os alunos trazem para a sala de aula, antes do ensino de alguns conceitos, poderia auxiliar o professor na elaboração de estratégias de ensino a fim de superar as dificuldades de aprendizagem dos conceitos científicos. Além disso, poderia evitar que as concepções prévias fossem reforçadas ou até mesmo formadas durante o processo de ensino.

Estes autores sugerem que os professores planejem questões para conhecer as idéias dos alunos sobre conceitos químicos.

1.4 A pesquisa no ensino de Ciências/ Química e a formação de professores

Segundo Krasilchik (2000), o movimento de inovação no ensino de Ciências no Brasil teve início em 1930, devido ao processo de industrialização, o que possibilitou à disciplina de Ciência um espaço maior no currículo escolar, que antes era caracterizado pela predominância de disciplinas da área das Ciências Humanas.

Mortimer e Santos (2012) descreveram que no período de 1930 a 1950, o conhecimento no contexto didático passou por atualizações, pois era constituído de conhecimentos ultrapassados do século anterior. Em 1950 foi proposta a introdução de experimentos no Ensino de Ciências, e em 1960 nos Estados Unidos e na Inglaterra foram criados projetos incentivados pela Guerra Fria, com o objetivo de preparar os estudantes para pensar como cientistas. No Brasil os materiais provenientes destes projetos foram traduzidos e centros de Ciências foram criados para treinar professores. Em 1970 iniciou-se a produção de projetos de ensino de ciências brasileiros, e assim nos cursos de Licenciatura foram inseridas as disciplinas de Instrumentação, Prática e Metodologia de Ensino de Ciências.

E estas disciplinas eram ministradas por biólogos, físicos, químicos e matemáticos, o que influenciou o interesse pela área educacional por parte dos pesquisadores, e foi estabelecido um elo entre Ciências e Educação. Os pesquisadores desenvolveram propostas pedagógicas e formaram núcleos de pesquisas em ensino de Ciências vinculados aos programas de pós-graduação. Esse processo foi crescendo com a realização de encontros científicos, publicação de artigos e a criação de divisões de ensino nas sociedades científicas. E em 1990, foi estabelecida a pesquisa em Ensino de Biologia, Física e Química.

As pesquisas no Ensino de Ciências, que inicialmente tinham um caráter prático ou instrumental, foram se consolidando com uma identidade própria, e Schnetzler (2002, p.15) explica essa identidade.

A identidade dessa nova área de investigação é marcada pela especificidade do conhecimento científico, que está na raiz dos problemas de ensino e de aprendizagem investigados, implicando pesquisas sobre métodos didáticos mais adequados ao ensino daquele conhecimento e investigações sobre processos que melhor dêem conta de necessárias reelaborações conceituais ou transposições didáticas para o ensino daquele conhecimento em contextos escolares determinados. Isso significa que o ensino de ciências/ química implica a transformação do conhecimento científico/químico em conhecimento escolar, configurando a necessidade de criação de um novo campo de estudo e investigação, no qual questões centrais sobre o que, como e porque ensinar ciências/química constituem o cerne das pesquisas.

Na perspectiva de inovações no ensino de Química, Schnetzler (2000) afirma a necessidade da pesquisa no ensino para a melhoria na formação de professores. Nessa mesma direção Gil-Peréz (2003) afirma que é preciso romper com as concepções de que “ensinar é fácil”, defendendo o aperfeiçoamento no conhecimento da matéria a ser ensinada “e apropriação de uma concepção do ensino/aprendizagem das Ciências como construção de

conhecimentos” (p.66). Corroborando com estes autores Silva e Schnetzler (2008, p. 2175) reiteram:

Na medida em que as disciplinas de conteúdos químicos específicos constituem a grande parte dos currículos da licenciatura e são geralmente embasadas no modelo psico-pedagógico da transmissão-recepção, reforçam a concepção ingênua de que ensinar é fácil: basta saber o conteúdo químico e usar algumas técnicas pedagógicas devidamente treinadas, preferencialmente, para serem aplicadas durante o período do Estágio Supervisionado em ensino de Química.

De acordo com Gil-Pérez e Carvalho (1993); Menezes (1996); Pórlan e Toscano (2000) apud Schnetzler (2000, p. 36-37), as seguintes necessidades formativas devem ser atendidas na formação inicial de professores:

- Dominar os conteúdos científicos a serem ensinados em seus aspectos epistemológicos e históricos, explorando suas relações com o contexto social, econômico e político;
- Questionar as visões simplistas do processo pedagógico de ensino das ciências usualmente centradas no modelo transmissão-recepção e na concepção empirista-positivista da ciência;
- Saber planejar, desenvolver e avaliar atividades de ensino que contemplem a construção e reconstrução de idéias dos alunos;
- Conceber a prática pedagógica cotidiana como objeto de investigação, como ponto de partida e de chegada de reflexões e ações pautadas na articulação teoria – prática, entre outras.

No entanto Silva e Schnetzler (2008) relatam o distanciamento que há entre os conteúdos aprendidos em disciplinas pedagógicas e os conteúdos químicos que os futuros professores de Química deverão ensinar, ao enfatizarem a organização curricular dos cursos de Licenciatura em Química, dizendo:

A organização curricular da maioria dos cursos de Licenciatura em Química manifesta e enfatiza dois caminhos paralelos, que quase nunca se cruzam ao longo do curso, a não ser nas disciplinas de Prática de Ensino e Estágio Supervisionado. Isso significa que as disciplinas de conteúdo químico específico seguem seu curso independente e isolado das disciplinas pedagógicas e vice-versa. É, sobretudo, essa dicotomia ou falta de integração disciplinar que caracteriza o modelo usual de formação docente nos cursos de Licenciatura em Química, posto que usualmente são pautados na *racionalidade técnica*. Assim, com base nesse modelo, os currículos de formação profissional tendem a separar o mundo acadêmico do mundo da prática. Por isso, procuram propiciar um sólido conhecimento básico-teórico no início do curso, com a subsequente introdução de disciplinas de ciências

aplicadas desse conhecimento para, ao final, chegarem à prática profissional com os estágios usuais de final de curso (p. 2175).

No modelo da racionalidade técnica que era vigente nos anos 30, os Cursos de Formação de Professores eram organizados em “modelos 3+1”, em que nos primeiros anos tinha-se toda formação específica e pedagógica e no final do curso a realização dos estágios (PEREIRA, 1999). Conforme a literatura aponta ao permanecer neste modelo, os conhecimentos relacionados ao conteúdo da disciplina têm sua qualidade comprometida. E esta deficiência na formação inicial pode fazer com que o futuro professor seja inseguro quanto aos conceitos químicos o que reflete na qualidade de suas aulas, nas deficiências na formação de conceitos científicos dos alunos, e a dependência exclusiva de livros didáticos, que também podem influenciar na falta de qualidade do ensino (KRASILCHIK, 1987).

Segundo Maldaner (2000; 2013) os cursos de Licenciatura no Brasil e em outros países não conseguem responder às necessidades de ensino no nível médio e de formação de professores, pois não fornecem uma visão ampla da atividade docente. Diante dessas ponderações sobre a formação docente as Diretrizes para a Formação Inicial de Professores da Educação Básica em Cursos de Nível Superior (BRASIL, 1996, 2001, 2015) no decorrer dos anos têm proposto mudar este modelo previamente orientado pela racionalidade técnica. Uma das mudanças estabelecidas pela resolução (CNE/CP 2/2002) foi a implantação de 400 h de Prática como Componente Curricular (PCC) que conforme a legislação o aluno deverá vivenciar uma reflexão sobre a atividade profissional CNE/CP – 09/2001. Na atual resolução (CNE/CP 2/2015) as 400 h de PCC são mantidas, destacando que a PCC deve ser “distribuída ao longo do processo formativo”.

Os projetos políticos pedagógicos dos cursos de Licenciatura em Química, em geral contemplam as orientações das DCNs (BRASIL, 2001). No entanto, um dos desafios para a formação de professores nos cursos de Licenciatura em Química é a melhoria na preparação dos futuros professores para que contribuam com a qualidade do processo de ensino e aprendizagem nas escolas. As Diretrizes Curriculares Nacionais (DCNs) para os cursos de Química (BRASIL, 2001) estabelecem o perfil esperado do profissional de Química, sendo previsto que tanto o Licenciado quanto o Bacharel, adquiram ao longo do curso uma formação abrangente e sólida de caráter específico em sua área de atuação. E quanto à formação do químico é esperado, como perfil necessário, que nos cursos de graduação se estimule e desenvolva características tais como: compreensão dos conceitos, leis e princípios da química;

conhecimento das principais propriedades físicas e químicas dos elementos, e de compostos químicos; o conhecimento da utilização de processos de manuseio e descarte de materiais e rejeitos, tendo em vista a preservação da qualidade do ambiente; o trabalho em equipe. Enfatizam ainda como perfil necessário: senso crítico; interesse pela investigação científica e tecnológica; capacidade de observação; criatividade para buscar soluções de questões individuais e coletivas de modo a suprir e atender às necessidades da sociedade.

Considerando a necessidade de melhoria na formação de professores do curso de Licenciatura em Química, Rossi e Ferreira (2012, p.128) afirmam:

Do ponto de vista formativo, a Química é estigmatizada, e a escola pode ser o ambiente propício para reverter essa imagem ruim que ainda perpassa matérias divulgadas na mídia, em discussões sobre temas que envolvem, em geral, as consequências desfavoráveis da aplicação inadequada da ciência química em questões de ordem econômica, social e ambiental. O professor bem formado, crítico e consciente pode colaborar na discussão de questões atuais em suas aulas, baseado em conceitos químicos discutidos com propriedade e correção científica adequada para subsidiar a formação de opiniões.

Estas considerações reforçam os objetivos desta tese no sentido de contribuir com a melhoria na formação de professores, em especial com relação ao ensino-aprendizagem de conceitos de Química. O professor de Química poderá intervir na formação cidadã de seus alunos, abordando e analisando com propriedade os mais diversos eventos tais como desastres ambientais, processos biogeoquímicos, produção de medicamentos, tratamento e reuso de água, dentre outros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA

2.1 A construção do conhecimento na sala de aula: algumas contribuições das perspectivas de Vigotski e Bachelard

A teoria sócio-histórica do desenvolvimento elaborada por Vigotski tem como propósito caracterizar os aspectos tipicamente humanos do comportamento e formular hipóteses de como essas características se formam e se desenvolvem no decorrer da vida de um indivíduo (VIGOTSKI, 1991). Sendo assim, Vigotski se dedicou ao estudo das funções *psicológicas superiores*, também designadas como *processos mentais sofisticados* ou *superiores*, que são modos de funcionamento da esfera psicológica humana, tais como: capacidade de planejamento, memória, atenção e percepção voluntária, imaginação, raciocínio lógico e linguagem. São processos mentais referentes a mecanismos intencionais, ações conscientemente controladas, processos voluntários que possibilitam ao indivíduo a independência em relação às características do momento e do espaço (REGO, 2001).

Estes processos são provenientes das relações entre indivíduos e se desenvolvem por meio dos processos de internalização de formas culturais do comportamento. Segundo Vigotski (1991) na internalização:

Um processo interpessoal é transformado num processo intrapessoal. Todas as funções no desenvolvimento da criança aparecem duas vezes: primeiro no nível social, e depois no nível individual; primeiro entre pessoas (interpsicológica), e depois no interior da criança (intrapicológica). Isso se aplica igualmente para a atenção voluntária, para a memória lógica e para a formação de conceitos (p. 41).

Vigotski, inspirado nos pensamentos marxistas, entendia que “o homem transforma a natureza e, ao fazê-lo, transforma a si mesmo” (VIGOTSKI, 1991, p.11). Nessa visão o indivíduo além de responder aos estímulos agiria sobre eles e os transformaria, por meio de ferramentas construídas e aperfeiçoadas ao longo da história cultural. Essas ferramentas, para o autor, produzidas e acordadas dentro de um grupo social.

Os instrumentos, para Vigotski são entendidos como objetos que auxiliam ações externas ao indivíduo. Já os signos seriam “instrumentos internos” que funcionariam no campo abstrato das significações humanas.

Um exemplo no laboratório da disciplina de QA, da utilização dos instrumentos e signos pelos estudantes seria quando o aluno adiciona reagentes no tubo de ensaio. Essa ação que parece simples e corriqueira nas aulas de química condensa uma série de conhecimentos que constituem o significado da ação. Ou seja, antes de fazer a ação o aluno precisa saber o que provocam os reagentes que está utilizando, quais são suas propriedades físicas e químicas; imaginar as consequências de uma mistura de reagentes; pressupor e evitar erros de manuseio e de escolha de reagentes; além de antecipar e saber identificar os resultados como uma precipitação, mudança de cor, solubilização etc; considerando inclusive o descarte adequado. A autora Rego (2001) explica a função dos signos:

Com o auxílio dos signos, o homem pode controlar voluntariamente sua atividade psicológica e ampliar sua capacidade de atenção, memória e acúmulo de informações, como, por exemplo, pode se utilizar de um sorteio para tomar uma decisão, amarrar um barbante no dedo para não esquecer um encontro, anotar um comportamento na agenda, escrever um diário para não esquecer detalhes vividos, consultar um atlas para localizar um país etc (p. 52).

Conforme o objetivo de Vigotski de compreender o desenvolvimento das funções psicológicas superiores e sua internalização em um contexto sócio-cultural por meio da mediação de instrumentos e signos, dos indivíduos entre si e com o mundo, ele considera que a aprendizagem é um aspecto necessário e fundamental no processo de desenvolvimento das funções psicológicas superiores. Sendo assim, o desenvolvimento do ser humano depende do que ele aprende em determinado grupo cultural, a partir de interações com outros indivíduos.

Segundo Oliveira (2010, p. 58):

Existe um percurso de desenvolvimento, em parte definido pelo processo de maturação do organismo individual, pertencente à espécie humana, mas é o aprendizado que possibilita o despertar de processos internos de desenvolvimento que, não fosse o contato do indivíduo com certo ambiente cultural, não ocorreriam. Podemos pensar, por exemplo, num indivíduo que vive num grupo cultural isolado que não dispõe de um sistema de escrita. Se continuar isolado nesse meio cultural que desconhece a escrita, esse indivíduo jamais será alfabetizado. Isto é só o processo de aprendizado da leitura e da escrita (desencadeado num determinado ambiente sociocultural onde isso seja possível) é que poderia despertar os processos de desenvolvimento internos do indivíduo que permitiriam a aquisição da leitura e da escrita. Confirmando o mesmo fenômeno, podemos supor que se esse indivíduo, por alguma razão, deixasse seu grupo de origem e passasse a viver num ambiente letrado, poderia ser submetido a um processo de alfabetização e seu desenvolvimento seria alterado.

Vigotski (1991) defende a ideia de que o aprendizado das crianças começa antes da aprendizagem escolar e que a aprendizagem escolar acrescenta novos elementos no seu desenvolvimento. Ao discutir as dimensões da aprendizagem escolar Vigotski descreve o conceito de *zona de desenvolvimento proximal*, e este conceito tem sido fundamental para a compreensão do que o autor entende por processos de aprendizagem e desenvolvimento.

Conforme reportado no livro *A formação social da mente* - Vigotski (1991) e no trabalho da autora Rego (2001) intitulado: *Vigotski: uma perspectiva histórico-cultural da educação*, Vigotski propõe dois níveis de desenvolvimento da aprendizagem: o *nível de desenvolvimento real ou efetivo*, que compreende os ciclos de desenvolvimento concluídos, funções amadurecidas, ou seja, o que a criança (ou o aluno) é capaz de fazer de forma independente. E o *nível de desenvolvimento potencial* que compreende a capacidade de desenvolver tarefas por meio da ajuda de outras pessoas, funções que estão em desenvolvimento. Diante das proposições citadas, Vigotski (1991) define a *zona de desenvolvimento proximal*:

Ela é a distância entre o nível de desenvolvimento real, que se costuma determinar através da solução independente de problemas, e o nível de desenvolvimento potencial, determinado através da solução de problemas sob orientação de um adulto ou em colaboração com companheiros mais capazes (p. 58).

Considerando esta mesma afirmação para a *zona de desenvolvimento proximal*, Oliveira (2010, p.62-63) esclarece:

A zona de desenvolvimento proximal refere-se, assim, ao caminho que indivíduo vai percorrer para desenvolver funções que estão em processo de amadurecimento e que se tornarão funções consolidadas, estabelecidas no seu nível de desenvolvimento real. A zona de desenvolvimento proximal é, pois, um domínio psicológico em constante transformação: aquilo que uma criança é capaz de fazer com a ajuda de alguém hoje, ela conseguira fazer sozinha amanhã. É como se o processo de desenvolvimento progredisse mais lentamente que o processo de aprendizado; o aprendizado desperta processos de desenvolvimento que, aos poucos, vão tornar-se parte das funções psicológicas consolidadas do indivíduo. Interferindo constantemente na zona de desenvolvimento proximal das crianças, aos adultos e as crianças mais experientes contribuem para movimentar os processos de desenvolvimento dos membros imaturos da cultura.

Sendo o nosso objeto de pesquisa abstrato, consideramos a aprendizagem dos estudantes como um processo de interação dialógica entre os sujeitos na sala de aula,

representada pelo desenvolvimento do pensamento e linguagem, nos quais o conceito científico é mediado por outro conceito (FONTANA, 2005; FONTANA E CRUZ, 1997). Nessa perspectiva, os postulados teóricos deste trabalho se aproximam dos estudos realizados por Vigotski na perspectiva da teoria histórico-cultural.

Na interação social do indivíduo a linguagem desempenha um papel importante para sua comunicação com os outros, assim para que pudesse agir coletivamente o homem criou um sistema de signo que permitiu compartilhar significados (FONTANA E CRUZ, 1997). Nesse sentido, as autoras complementam o significado da linguagem nos processos de comunicação humana:

Ela é constitutiva (é a base) da atividade mental humana, sendo ao mesmo tempo um processo pessoal e social: tem origem e se realiza nas relações entre indivíduos organizados socialmente, é meio de comunicação entre eles, mas também constitui uma reflexão, a compreensão e a elaboração das próprias experiências e da consciência de si mesmo (FONTANA E CRUZ, 1997, P. 83).

Oliveira (1992) destaca duas funções fundamentais da linguagem para Vigotski: a de intercâmbio social e a de pensamento generalizante, pois favorece a comunicação entre os indivíduos, e atribui categorias conceituais que têm seus significados compartilhados pela comunidade que desfruta de determinada linguagem. Podemos dizer que os conceitos são construções culturais, internalizadas pelos indivíduos no decorrer de seu desenvolvimento. Assim, os conceitos são definidos por características consideradas importantes aos grupos culturais. Desse modo, é o grupo cultural que irá definir o universo de significados em conceitos, nomeado por palavras da língua desse grupo. Esta autora exemplifica o sentido da linguagem no favorecimento dos processos de abstração e generalização.

Os atributos relevantes têm de ser abstraídos da totalidade da experiência (para que um objeto seja denominado “triângulo” ele deve ter três lados, independentemente de sua cor ou tamanho, por exemplo) e a presença de um mesmo conjunto de atributos relevantes permite a aplicação de um mesmo nome a objetos diversos (um pastor alemão e um pequinês são ambos cachorros, apesar de suas diferenças: os atributos de que compartilham permitem que sejam classificados numa mesma categoria conceitual) (OLIVEIRA, 1992, p. 27-28).

Vigotski, em seus estudos sobre o desenvolvimento humano, buscou compreender o processo de formação dos conceitos, não apenas na infância, mas na vida como um todo. Para

o autor, os conceitos são um sistema de relações e especificidades contidas e existentes nas e pelas palavras. Oliveira (1992, p. 28) enfatiza:

Os atributos necessários e suficientes para definir um conceito são estabelecidos por características dos elementos encontrados no mundo real, selecionados como relevantes pelos diversos grupos culturais. É o grupo cultural onde o indivíduo se desenvolve que vai lhe fornecer, pois, o universo de significados que ordena o real em categorias (conceitos), nomeados por palavras da língua desse grupo.

Vigotski (1993) define os conceitos cotidianos e científicos. Os conceitos cotidianos são caracterizados pela mediação espontânea, em que os sujeitos têm sua atenção voltada para uma situação vivenciada em suas experiências do dia-a-dia. Já, os conceitos científicos são aprendidos na escola, com a orientação do professor, e tem como característica o uso das palavras como instrumento de pensamento. Dessa forma, as palavras têm o papel de signo mediador dos conceitos e de agente de generalizações e abstrações.

Fundamentada no pensamento de Vigotski, Oliveira (1992, p. 32) esclarece que:

As concepções sobre o processo de formação de conceitos científicos remetem a idéias mais gerais acerca do desenvolvimento humano. Em primeiro lugar, a particular importância da instituição escola nas sociedades letradas: os procedimentos de instrução deliberada que nela ocorrem (e aqui destaca-se a transmissão de conceitos inseridos em sistemas de conhecimento articulados pelas diversas disciplinas científicas) são fundamentais na construção dos processos psicológicos dos indivíduos dessas sociedades. A intervenção pedagógica provoca avanços que não ocorreriam espontaneamente.

O processo de ensino-aprendizagem que ocorre na escola permite aos iniciantes da cultura letrada a aquisição do conhecimento construído e acumulado pela ciência e a procedimentos metacognitivos, centrais ao próprio modo de articulação dos conceitos científicos (OLIVEIRA, 1992).

Dessa forma, consideramos a contribuição de Vigotski neste trabalho. Pois no momento das atividades propostas em sala de aula observamos a importância da linguagem na mediação pedagógica. Assim, consideramos a linguagem expressa nos diálogos, bem como nas respostas escritas, ferramentas de investigação para compreendermos como o licenciando em química articula os três níveis de compreensão do conhecimento químico, avançando na construção dos conceitos científicos.

Conforme discutido na introdução o aprendizado do conhecimento químico exige a compreensão e articulação de seus três níveis de abordagem: o fenomenológico, o teórico-conceitual e o representacional. A articulação entre os níveis citados demonstra a idéia de evolução conceitual proposta por Vigotski. Na disciplina de QA, por exemplo, muitas reações químicas estudadas envolvem conceitos sobre solução tampão que implicam controle de pH, além de outros conceitos tais como, teorias ácido-base, solubilidade e outros. Estes conceitos podem ser articulados por meio da observação do aluno ao realizar o experimento, de explicações da docente, na resolução de tarefas propostas e também pela linguagem utilizada para expressar as reações químicas.

No entanto, ao analisarmos os dados desta pesquisa observamos que obstáculos na aprendizagem dos estudantes surgiram no momento das atividades: A- Algumas características das soluções aquosas e C- Sistema tampão, ao fazer a articulação entre os três níveis do conhecimento químico, assim foi necessário recorrer ao referencial de Bachelard (1996).

Achamos convenientes estes dois pressupostos teóricos Vigotski e Bachelard, por considerarmos adequados no contexto dos processos de ensino-aprendizagem, pois a literatura aponta para algumas similaridades entre estes autores. Andrade e Smolka (2009, p. 262) reportaram em seu artigo:

[...] Os autores convergem no interesse pelas formas de produção de conhecimento e, assim, impactam concepções de ensino e de ciência nas instituições educacionais. Com relação à diferenciação entre os tipos de conhecimento, os referidos autores caracterizam, de forma singular, os conhecimentos do adulto e da criança, e descrevem diversamente os conhecimentos cotidiano, científico e de senso comum.

Segundo Bachelard, obstáculos epistemológicos são entraves que impedem o aluno de compreender o conhecimento científico. Este filósofo categorizou os obstáculos epistemológicos principalmente na física e na química como: da experiência primeira; do conhecimento geral; verbal; do conhecimento unitário e pragmático; substancialista; realista; animista; o mito da digestão; libido e conhecimento objetivo e conhecimento quantitativo.

A seguir são discutidas algumas considerações sobre os principais obstáculos citados na literatura de ensino de Química:

Experiência primeira – Categorizada como uma barreira para a construção do conhecimento científico, esse obstáculo é detectado antes da crítica, e se fortalece em uma filosofia de

linguagem fácil e sedutora que se baseia em dados considerados claros, seguros e constantes. As verdades são absolutas, irrefutáveis, têm caráter de constatação, presas ao realismo. Nesse sentido, Bachelard criticava a literatura científica dos séculos XVII e XVIII, ele acreditava que os livros científicos eram focados no senso comum.

Conhecimento geral – O desenvolvimento do conhecimento foi muito prejudicado pela falsa doutrina do geral. Essa doutrina foi predominante nos tempos de Aristóteles e Bacon. Os resultados da experiência serviam como evidências ou provas para construção do “objeto científico”. Segundo Bachelard (1996), a generalização acontece quando um dado comportamento é comprovado por meio do fenômeno observado, como, por exemplo: a ação da gravidade gerando uma lei a partir da observação de corpos caindo. Se um determinado corpo de dada massa constante cai e vários com as mesmas características caem também, assume-se, então que todos os corpos também caem. Para o autor, esta afirmação pode ser comprovada pela observação da experiência, porém não se pode prever uma lei, uma teoria, no máximo pode-se obter uma hipótese.

Verbal – Segundo Bachelard (1996, p.27) esse tipo de obstáculo é “a falsa explicação obtida com a ajuda de uma palavra explicativa, nessa estranha inversão que pretende desenvolver o pensamento ao analisar um conceito, em vez de inserir um conceito particular numa síntese racional”. O filósofo ainda complementa dizendo que o obstáculo verbal é um dos mais difíceis obstáculos a superar, porque é fundamentado em linguagem fácil e cotidiana, assim o autor exemplifica a palavra “esponja” que pode definir fenômenos variados.

Podemos observar que os obstáculos verbais não são somente da ciência do século XVIII, permanecem até hoje, como por exemplo, a palavra “liberar”, no ensino de ácido e base de Arrhenius, ao afirmarem que ácido “libera” H^+ e base “libera” OH^- em solução. A forma mais adequada para não induzir os estudantes a este obstáculo é recorrer a outras teorias ácido-base, de acordo com a especificidade do caso. Por exemplo, o íon CO_3^{2-} , não contém OH^- , contudo se comporta como uma base em água, devido à hidrólise. Para este caso, consideramos que a teoria mais adequada é a de Bronsted e Lowry:

Íon carbonato atua como base porque recebe prótons da água, e dá origem ao respectivo ácido conjugado, bicarbonato. A água por sua vez atuou como ácido doando prótons, gerando a respectiva base conjugada, íons hidroxila.

Conforme destaca Bulcão (2009) o obstáculo verbal se constitui em hábitos verbais que estabelecemos e que podem se tornar um impedimento para a compreensão do conhecimento científico. Assim, essa autora afirma:

Admitindo que o progresso da ciência é descontínuo e que há ruptura entre o conhecimento do passado e o de hoje, faz-se necessário que a linguagem também se retifique afim de se tornar adequada à ciência contemporânea. Sendo mais lento o progresso de renovação da linguagem do que o da ciência, surgem muitas vezes palavras que em lugar de expressarem os fenômenos vão ser obstáculos à explicação científica (BULCÃO, 2009, p. 63).

Substancialista – É um pensamento que atribui às substâncias diversas propriedades, sem considerar suas características no nível teórico-conceitual. Por exemplo, no caso da Química, para Bachelard é uma ciência substancialista, pois se atribuem características únicas às substâncias resumindo-as a um comportamento específico no nível fenomenológico, assim são criados mitos e erros teórico-conceituais.

Segundo Lopes (2007) o obstáculo substancialista surge de definições simples para determinado conhecimento científico, são explicações no nível fenomenológico de qualidade evidente ou superficial. Este obstáculo é recorrente nos livros quando aborda teoria ácido-base. Um exemplo é a reação de neutralização do ácido clorídrico com hidróxido de sódio formando sal e água, se a equação química for expressa na forma molecular:

A linguagem química representada na eq. 2 poderá dificultar para o aluno a compreensão do fenômeno, de que estas substâncias estão na forma iônica em água. De acordo com Vogel (1981, p. 38-39) “é mais correto expressar a reação de neutralização de um ácido (forte) e de uma base (forte), como a combinação química de íons” (eq.3).

Assim, os íons Na^+ e Cl^- estão dissociados, caso a solução for evaporada haverá a formação do sal $\text{NaCl}_{(\text{s})}$. Enquanto, que a água também formada no processo está quase completamente indissociada (eq. 4), evidenciando a formação de água, numa reação ácido-base em solução aquosa.

Outro exemplo de obstáculo anteriormente citado o ensino de ácido e base de Arrhenius, e na definição equivocada ao afirmarem que: ácido “contém” H^+ e base “contém” OH^- e liberam estes íons em solução. Além de ser obstáculo substancialista, pela forma simples de definir ácido e base.

Realista – Segundo Lopes (2007, p. 150) “o obstáculo realista tende a sobrepor metáforas quando diante do conhecimento abstrato”. Na concepção realista as substancias são descritas, por exemplo, como metáforas que remetem a uma característica do ser humano. Um exemplo é quando em livros, o reconhecimento de uma substância química no seu estado puro, é comparado com as características de uma pessoa. A abordagem diz que podemos reconhecer uma substância pura pelas propriedades que nos apresenta como: cor, brilho, cheiro, etc. Assim, o fenômeno observado na substância, é comparado ao ato de quando vemos uma pessoa, nós a reconhecemos na rua pelas características, como: estatura, fisionomia, cor da pele, olhos, etc. Nessa abordagem o conceito científico e a técnica que permite a identificação da substância são abandonados, e permanece o senso comum na descrição da substância da mesma forma que reconhecemos as pessoas do nosso cotidiano. Assim, a abstração do conhecimento no nível teórico-conceitual é mal interpretada.

Animismo – Encontrado em textos e imagens que atribuem a entidades inanimadas como, por exemplo, às substancias características vitais, sendo comum nos exemplos de livros didáticos mais antigos (LOPES, 2007). Um exemplo, no livro didático está na introdução do capítulo de ligação química com a apresentação do romance entre dois gnomos menores que um tubo de ensaio, em meio à vidraria laboratorial. A autora critica o fato de que as fórmulas químicas foram ilustradas por meio das imagens dos gnomos, o que não faz parte do conteúdo e reflete a concepção anímica sobre ligação química. No século XVII, o obstáculo em questão era presente nas publicações relativas às ciências físicas, segundo Bachelard (1996), dando valor prioritário às imagens ligadas ao corpo humano e funções vitais como virtudes fenomenológicas importantes.

Conhecimento quantitativo – É um obstáculo para a ciência, proveniente da excessiva necessidade de cálculos e demonstrações numéricas a fim de explicar não conceitualmente determinado evento. Como se dados obtidos em dosagens e análises químicas fossem explicar os fenômenos sem a abstração necessária no nível teórico-conceitual. Assim, Bachelard

(1996, p. 261) diz “O excesso de precisão, no reino da quantidade, corresponde exatamente ao excesso de pitoresco, no reino da qualidade”.

Corroborando com os autores citados e na perspectiva de melhoria do ensino de Química, Lopes (2007) conclui a abordagem dos obstáculos epistemológicos sugerindo que seja dada uma atenção especial à linguagem adotada no ensino. E assim diz:

[...] Ela pode ser instrumento para a discussão racional de conceitos altamente matematizados, como pode veicular metáforas realistas, pretensamente didáticas, que obstaculizam o conhecimento científico. O descaso para com as rupturas existentes na linguagem científica apenas tende a reter o aluno no conhecimento comum, e fazê-lo desconsiderar que a ciência sofre constantes mudanças e retifica seus erros (LOPES, 2007, p. 170).

Considerando os obstáculos citados, destacamos que para este trabalho os obstáculos substancialista e verbal são de especial interesse, pois um dos aspectos relevantes no estudo da Química são as articulações do nível teórico-conceitual aos níveis fenomenológico e representacional referentes às transformações químicas que ocorrem de acordo com a explicação científica.

2.2 Metodologia de ensino e procedimentos metodológicos adotados para a coleta de dados

Essa pesquisa foi realizada com os alunos de um curso de Licenciatura em Química noturno, de uma universidade pública paulista, nos anos de 2015 e 2016, na disciplina introdutória de Química Analítica (QA) oferecida no 3º semestre, semanalmente com duas aulas teóricas de 1 hora e 40 minutos cada e uma aula de laboratório de 4 horas.

Na disciplina de QA estuda-se um conjunto de reações e métodos de separação e identificação de cátions e ânions. Sendo assim, a QA aborda a identificação dos componentes em uma amostra de substância química envolvendo uma parte teórica e outra parte experimental. A parte teórica do ensino é baseada na apresentação de fundamentos de solubilidade dos compostos em água, do equilíbrio químico envolvendo reações: ácido-base, de precipitação, de equilíbrios de complexação e de oxido-redução.

Na parte experimental as características de cada grupo analítico são estudadas por meio de reações químicas, os cátions e ânions podem ser separados, até o isolamento e identificação de cada espécie química estudada. Os cátions encontram-se divididos em cinco

grupos analíticos de acordo com suas similaridades. Cada grupo, com exceção daquele constituído pelos íons Na^+ , K^+ e NH_4^+ , possui um reagente precipitante que formam compostos pouco solúveis com todos os cátions do grupo e que por esse motivo recebe o nome de reagente de grupo. Os cinco grupos analíticos e seus respectivos reagentes de grupo são apresentados na figura 1. Será considerada a classificação adotada por Baccan et al., (1991).

Figura 2: Classificação dos cátions em grupos analíticos e os respectivos reagentes de grupo.

Grupo	Cátions constituintes	Reagente de grupo
I	Na^+ , K^+ e NH_4^+	Não possui
II	Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+}	CO_3^{2-}
III	Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}	S^{2-} em meio alcalino
IV	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi(III)^e , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn^{2+} e Sn^{4+}	S^{2-} em meio ácido
V	Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+}	Cl^-

Fonte: Adaptado de Bacan et al (1991)

A separação analítica dos grupos de cátions é denominada de *marcha analítica*. O fundamento teórico mais importante da marcha analítica está relacionado ao conceito de solubilidade envolvido na teoria de *equilíbrio* químico em soluções aquosas. O equilíbrio químico, além de tratar do equilíbrio de formação de sólidos, trata de reações ácido-base, oxidação e redução, de formação de complexos.

Entende-se que o equilíbrio químico de uma reação pode ser afetado segundo o Princípio de Le Chatelier, fazendo com que a reação seja favorecida ou não à formação dos produtos. Sendo assim, é necessário que haja um controle efetivo das condições em que se processam as reações de separação e identificação dos cátions, por exemplo, o controle de pH por meio do sistema tampão formado.

Bertotti (2011) aponta que em disciplinas de Química Analítica, o desenvolvimento nos níveis teórico-conceitual e fenomenológico exige uma abordagem quantitativa não só de equilíbrios ácido-base; mas também de precipitação; oxidação e redução e complexação, e que a necessidade do estudo e compreensão destes sistemas de equilíbrio

químico é muito importante. Assim, professores que ministram disciplinas de Química Analítica têm revelado a insatisfação com o despreparo dos estudantes referente ao entendimento do equilíbrio químico.

Com a finalidade ensinar o conteúdo equilíbrio químico em soluções aquosas e observar a mobilização dos estudantes nos três níveis do conhecimento químico, foram elaboradas para essa pesquisa 4 atividades em sequência de ensino, pela docente da disciplina (orientadora desta pesquisa) com o auxílio da doutoranda. Assim, procuramos uma metodologia de ensino mais dinâmica, que se aproxima em alguns aspectos ao modelo da “sala de aula invertida”.

Atualmente a literatura tem relatado para os cursos de graduação em particular na área da saúde as chamadas metodologias ativas, por exemplo, a “sala de aula invertida” (*flipped-classroom*). Nesse modelo os conteúdos de uma aula tradicional (apresentação do conteúdo pelo professor) são trabalhados à distância antes do momento da aula presencial. E em outro momento na sala de aula o professor e os alunos se reúnem para discutir o caso, resolver problemas e outros (BOLLELA e CESARETTI, 2017). No ensino de Química Bergmann e Sams (2006) utilizaram esta metodologia e elaboraram aulas que eram gravadas e disponibilizadas aos alunos em um primeiro momento, depois na sala de aula eles interagiam professor e alunos discutindo a solução de problemas recorrendo aos conceitos aprendidos. Segundo Moffett (2014) muitos recursos didáticos podem ser utilizados pelos professores para disponibilizar o conteúdo ou oportunidades de aprendizagem aos seus alunos.

Nesta pesquisa antes das atividades serem realizadas em sala de aula, como um primeiro momento, foi disponibilizado um material de suporte para os alunos pelo site da faculdade. Com este material (artigos, questionário, resumos) os alunos se prepararam para a aula seguinte, realizando as tarefas propostas (respostas e/ou resenhas dos artigos). As questões e conteúdos foram trabalhados em grupos com a mediação da professora e monitores em sala de aula. De acordo com O’Flaherty e Phillips (2015) o modelo “sala de aula invertida” favorece a interação entre os estudantes e professor, valorizando o momento de encontro na sala de aula para a discussão e a solução de questões ou problemas que são propostos no sentido de efetivar a aprendizagem.

Os momentos e detalhes sobre como foram desenvolvidas as atividades em sala de aula serão apresentados nos resultados e discussão. A seguir são descritas as atividades e seus objetivos de ensino:

Atividade A - Algumas características das soluções aquosas

Para esta atividade foram elaboradas listas com 5 conjuntos de reagentes diferentes que são apresentados a seguir:

ATIVIDADE COM A LISTA DE REAGENTES

Classificação dos compostos da lista de reagentes quanto à natureza dos eletrólitos formados em solução aquosa

Conjunto de reagentes 1			
Reagente (solução aquosa)	Fórmula molecular do composto puro	Reação de solubilização do composto puro em água. Reações de ionização ou hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização (se houver)	Classificação como eletrólitos (forte ou fraco) em água.
2. Acetato de sódio 2 mol L⁻¹			
8. Ácido clorídrico 6 mol L⁻¹			
19. Carbonato de sódio 0,2 mol L⁻¹			
25. Cloreto de bário 0,2 mol L⁻¹			
30. Cloreto de sódio 0,2 mol L⁻¹			
40. Hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹			
65. Nitrato de cromo 0,2 mol L⁻¹			

Conjunto de reagentes 2			
Reagente (solução aquosa)	Fórmula molecular do composto puro	Reação de solubilização do composto puro em água. Reações de ionização ou hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização (se houver)	Classificação como eletrólitos (forte ou fraco) em água.
3. Ácido acético 6 mol L⁻¹*			
10. Ácido nítrico 6 mol L⁻¹			
17. Carbonato de amônio 1,5 mol L⁻¹			
35. Hidrogênio fosfato de sódio 0,2 mol L⁻¹			
46. Nitrato de cobre II 0,2 mol L⁻¹			
52. Nitrato de prata 0,2 mol L⁻¹			

Conjunto de reagentes 3			
Reagente (solução aquosa)	Fórmula molecular do composto puro	Reação de solubilização do composto puro em água. Reações de ionização ou hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização (se houver)	Classificação como eletrólitos (forte ou fraco) em água.
12. Ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹			
00. Solução aquosa saturada com gás carbônico			
20. Cloreto de amônio 0,2 mol L⁻¹			
28. Cloreto de ferro III 0,2 mol L⁻¹			
44. Nitrato de cálcio 0,2 mol L⁻¹			
53. Nitrato de sódio 0,2 mol L⁻¹			
60. Sulfato de sódio 0,2 mol L⁻¹			

Conjunto de reagentes 4			
Reagente (solução aquosa)	Fórmula molecular do composto puro	Reação de solubilização do composto puro em água. Reações de ionização ou hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização (se houver)	Classificação como eletrólitos (forte ou fraco) em água.
32. Dicromato de potássio 0,5 mol L⁻¹			
41. Nitrato de alumínio III 0,2 mol L⁻¹			
56. Oxalato de amônio 0,25 mol L⁻¹			
59. Sulfato de ferro II 0,2 mol L⁻¹			
68. Iodeto de potássio 0,2 mol L⁻¹			
00. Cloreto de mercúrio II			

Conjunto de reagentes 5			
Reagente (solução aquosa)	Fórmula molecular do composto puro	Reação de solubilização do composto puro em água. Reações de ionização ou hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização (se houver)	Classificação como eletrólitos (forte ou fraco) em água.
37. Hidróxido de amônio 6 mol L⁻¹			
47. Nitrato de magnésio 0,2 mol L⁻¹			
49. Nitrato de mercúrio I 0,2 mol L⁻¹			
57. Permanganato de potássio 0,01 mol L⁻¹			
61. Sulfeto de sódio 0,25 mol L⁻¹			
64. Nitrato de Ferro III 0,2 mol L⁻¹			
70. Tiosulfato de Sódio 0,2 mol L⁻¹			

A sequência da lista de conjuntos foi repetida a partir do conjunto 6, assim durante este trabalho na sala de aula foram disponibilizadas tabelas: da constante de ionização, regras gerais de solubilidade e regras para escrever equações iônicas (ANEXO A, B e C). Os estudantes tiveram dessa forma as informações necessárias para elaborar as suas respostas.

Atividade B – A Química do Celobar®

O Celobar era um medicamento produzido pelo laboratório ENILA, utilizado como contraste radiológico e que tinha como princípio ativo BaSO_4 . Em 2003, esse medicamento provocou a morte de dezenas de pessoas com grande repercussão nacional (TUBINO, 2007).

Essa atividade teve como objetivo abordar a partir de um estudo de caso, os conteúdos químicos referentes às propriedades dos cátions do grupo II, tais como solubilidade de carbonatos e sulfatos, efeito de pH dentre outros conceitos. Destaca-se que para se compreender o caso Celobar, implica na necessidade de compreender os conteúdos experimentais e teóricos do grupo II. Dessa forma, esta atividade foi realizada depois que os estudantes finalizaram os estudos teórico-prático do grupo II.

Atividade C – Sistema tampão

Este tema é central na disciplina, e faz parte do programa no contexto do equilíbrio ácido-base e está presente nos processos de separação química dos grupos analíticos. Antes da realização da atividade sobre um sistema tampão os estudantes tiveram aulas teóricas abordando o tema incluindo cálculos de pH. Na figura 3 e 4, dois exemplos das abordagens iniciais referentes aos cálculos.

Figura 3: Aula-Cálculo de pH para um sistema tampão.

Generalizando pode-se considerar para o cálculo de pH de um tampão ácido

A dissociação geral de um ácido fraco é dada pela equação:

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad (1)$$

A constante de dissociação (K_a) de um ácido fraco é definida como:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

Uma solução tampão formada por **HA** e **A⁻** portanto:

$$[\text{H}^+] = K_a \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right) \quad (3)$$
$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (4)$$
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

É a equação conhecida como Henderson-Hasselbach

Recomenda-se desenvolver o cálculo de pH usando as equações de 1 a 4

12

Fonte: Arquivo da aula teórica disponibilizado pela professora.

Figura 4: Aula-Cálculo de pH para um sistema tampão.

Generalizando pode-se considerar para o
cálculo de pH de um tampão básico

A dissociação geral de uma base fraca é dada pela equação:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

A constante de dissociação (K_b) de uma base fraca é definida como:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (2)$$

Tampão: B/BH^+ $[OH^-] = K_b \frac{[B]}{[BH^+]}$ (3)

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad (4)$$

$$pH = -\log[H^+] \quad (5)$$

$-\log[OH^-] = -\log K_b - \log \frac{[B]}{[BH^+]}$

$pOH^- = pK_b + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$

Recomenda-se desenvolver o cálculo de pH usando as equações de 1 a 5

É a equação conhecida como Henderson-Hasselbach

Fonte: Arquivo da aula teórica disponibilizado pela professora.

No laboratório eles realizaram a reação de precipitação do íon Mg^{2+} . A reação foi feita em tubo de ensaio com 3 gotas de uma solução de nitrato de magnésio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e a seguir adicionou 3 gotas de HCl 6 mol L^{-1} e NH_3 6 mol L^{-1} gota a gota até o meio ficar alcalino (viragem do papel indicador tornassol, de rosa para azul) e 3 gotas de monohidrogenofosfato de sódio 3 mol L^{-1} . Os alunos conferiram o pH 9 com o papel indicador universal, observaram a formação de um precipitado cristalino branco no tubo de ensaio e no teórico-conceitual, a estrutura do precipitado em formato de estrelas (ALEXEYEV, 1975). E anotaram as equações químicas de cada etapa do experimento em seus cadernos de laboratório.

No nível representacional o estudante escreveu as equações químicas que expressam a formação da solução tampão. Expressou inicialmente a equação iônica de neutralização, formando íon amônio:

Com a adição de excesso de amônia, o sistema NH_3/NH_4^+ é formado. A seguir o estudante representou o sistema tampão pela equação de equilíbrio da amônia.

Dessa forma, o estudante transitou entre o nível representacional e o teórico-conceitual quando ele compreende o processo de formação do tampão e considera que a solução é

constituída de um ácido fraco NH_4^+ e uma base fraca NH_3 . Além disso, considera-se que os estudantes resolveram previamente problemas de cálculos de pH envolvendo sistemas ácido-base (tampão). Assim relaciona o pH com $K_b=1,80 \times 10^{-5}$, e escreveu a expressão da constante de equilíbrio:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (\text{eq. 4})$$

Os estudantes articularam o nível fenomenológico quando observaram a formação do precipitado cristalino branco em formato de estrelas com o nível representacional escrevendo a equação química que expressa a formação do precipitado:

Dessa forma, o experimento possibilitou que os estudantes articulassem os três níveis do conhecimento químico. No nível fenomenológico observou a formação do precipitado de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$, e para explicar porque precipita, pôde transitar entre o nível teórico-conceitual que é o efeito do sistema tampão no controle da concentração de íons PO_4^{3-} , na presença de NH_3 (base de reserva), e do Mg^{2+} na presença de NH_4^+ (ácido de reserva), e o nível representacional (Equações 5, 6 e 7).

O estudante pode articular também o nível fenomenológico, quando observa que não houve a formação do precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (gelatinoso) com nível representacional (eq. 7) e com o nível teórico-conceitual para explicar o controle da concentração de íons OH^- com o tampão a pH 9.

Neste experimento, os íons Mg^{2+} ficam em solução favorecendo a formação do precipitado cristalino de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$. E assim, os estudantes compreenderam o significado do produto iônico e do valor de K_{ps} na precipitação de íons Mg^{2+} a pH 9 (sistema tampão), e tiveram a oportunidade de articular os três níveis do conhecimento químico.

Depois que os alunos tiveram estas aulas, uma atividade que será apresentada nos resultados e discussão, com questões para os estudantes responderem sobre sistema tampão foi elaborada com o objetivo de ensinar os conteúdos químicos deste tópico: equilíbrio ácido-base de Bronsted e Lowry, cálculos de concentração, pH e a expressão da constante de equilíbrio.

Atividade D – Acidente em Mariana (MG) e seus impactos ambientais

Devido à importância dos metais pesados (grupos analíticos IV e V) e com o objetivo de abordar o referido conteúdo no curso de Licenciatura em Química, elaborou-se uma atividade sobre o Acidente em Mariana (MG), rompimento de uma barragem com lama contaminada de metais pesados, da mineradora Samarco, ocorrido em novembro de 2015 e seus impactos ambientais. Esta atividade teve como modelo o trabalho de Sanchez (2014) intitulado “A atividade orientadora de ensino como alternativa metodológica para abordagem de metais pesados na disciplina de Química Analítica Qualitativa” desenvolvido com o objetivo de investigar a atividade orientadora como estratégia de ensino-aprendizagem. Nessa atividade os alunos elaboraram uma rota para a separação analítica, a partir de uma notícia acerca da utilização de metais em batons e brilhos labiais. E no laboratório os alunos colocaram em prática a rota proposta ao manipularem uma amostra simulando a composição dos cosméticos. Os resultados apontaram que a atividade contribuiu para a mobilização dos conceitos em sala de aula e para a avaliação dos alunos como componente curricular.

2.3 Metodologia de análise dos dados

Esta é uma pesquisa qualitativa, e para o tratamento dos dados obtidos por meio da análise das respostas dos estudantes às questões proposta em cada atividade na sala de aula, nós utilizamos a análise de conteúdo. Segundo Bardin (2011) a análise de conteúdo é dividida em três etapas: a pré-análise que consiste em organizar e sistematizar idéias; a exploração do material e a codificação que consiste em transformar os dados brutos em uma clara representação do conteúdo, esse processo é completado pela categorização. Assim, “A categorização é uma operação de classificação dos elementos constitutivos de um conjunto, por diferenciação e, seguidamente, por reagrupamento segundo o gênero (analogia), com critérios previamente definidos” (BARDIN, 2011, p. 147). Nos resultados e discussão são apresentados os recortes das respostas dos grupos e a categorização. Os grupos de alunos são designados como G1, G2, G3 e assim por diante. O número de grupos de alunos variou em cada atividade, pois este foi um fator que dependeu da presença deles nas aulas.

A resolução das questões em grupos de alunos foi mediada pela docente da disciplina (orientadora desta pesquisa), três monitores e a doutoranda, os áudios coletados nestas

atividades foram transcritos, e para a análise adotamos a abordagem microgenética, definida por Góes (2000):

De um modo geral, trata-se de uma forma de construção de dados que requer a atenção a detalhes e o recorte de episódios interativos, sendo o exame orientado para o funcionamento dos sujeitos focais, as relações intersubjetivas e as condições sociais da situação, resultando num relato minucioso dos acontecimentos (Góes, 2000, p. 9).

Assim, nesse trabalho são apresentados os recortes de episódios que evidenciam aspectos relativos a como os estudantes mobilizaram os três níveis de compreensão do conhecimento químico, dificuldades e obstáculos para aprendizagem futura. Na discussão dos resultados turnos numerados são descritos e exemplificam as falas que foram comuns nos grupos. Os alunos são designados como (A1, A2, e assim por diante) e os monitores (M) e a professora (P).

Segundo Vigotski (1995, p. 47) “A busca do método se converte em uma das tarefas de maior importância na investigação. O método, nesse caso, é ao mesmo tempo premissa e produto, ferramenta e resultado da investigação”. Assim, consideramos importante que no processo de pesquisa, o pesquisador estabeleça com os fatos que está investigando um refinamento metodológico para responder às questões de seu problema de pesquisa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Atividade A - Algumas características das soluções aquosas

O objetivo desta atividade foi explorar algumas propriedades de compostos iônicos em solução aquosa e conhecer a situação inicial (diagnóstico) dos alunos em relação à capacidade de representar os compostos químicos como fórmulas. A lista de reagentes utilizada na disciplina de QA serviu de suporte para colocar em discussão: i) a natureza das ligações envolvidas se iônica, covalente; ii) se são, ácidos fracos ou fortes, bases fracas ou fortes, sais ou complexos; iii) a solubilidade destes compostos em água. Relacionar tais propriedades com dados de tabelas como, por exemplo, de constantes de produto de solubilidade e de constantes de dissociação.

Esta atividade possibilitou aos alunos a aprendizagem do significado das equações químicas como representações das substâncias iônicas em solução aquosa. Participaram da atividade 18 grupos de alunos, e teve duração de 1 hora e 40 minutos. A seguir são apresentados turnos de diálogos que surgiram durante a resolução dessa atividade na sala de aula:

- (1) A1: Acetato de sódio
- (2) A1: Fórmula NaCH_3COO (disse soletrando a fórmula)
- (3) A2 e A3: Fórmula molecular.
- (4) A1: Forma Na^+ , CH_3COO^-
- (5) A1: Na^+ , CH_3COO^- é o positivo e depois o negativo.
- (6) M: Escrevam a reação de ionização ou hidrólise dos produtos gerados.
- (7) A1: Tem hidrólise do Acetato?
- (8) A4: Não.
- (9) A4: É carbonato que têm.
- (10) A2: Vai ser sólido?
- (11) A4: Não aquoso.
- (12) A3: Vai ser solubilização.
- (13) A1: Sólido, ai você coloca uma setinha põe H_2O em cima, e ai você põe Na^+ aquoso mais acetato.
 H_2O
- (Escreveu: $\text{NaCH}_3\text{COO}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$).
- (14) P: Nesta tabela de constantes de ionização, contém a maioria dos ânions que vocês estão trabalhando se vocês não conhecerem. Esta tabela fornece uma indicação sobre a hidrólise e a ionização.
- (15) A2: Acetato é forte ou fraco?
- (16) A4: É forte, é um sal. Um sal de sódio é forte.

Nos turnos 1 ao 16 o grupo representou o entendimento nos três níveis do conhecimento químico. Os alunos inicialmente tentam associar o nome do composto à fórmula (representacional). No turno 13, quando dizem que forma os íons Na^+ e CH_3COO^- em

água, o aluno mobiliza seus conhecimentos do nível representacional para o (nível teórico-conceitual) uma molécula em água, posteriormente forma íons, e articulou com o (nível fenomenológico) um sal solúvel em água.

Pela análise desses turnos podemos observar o que Vigotski considerou como a importância da construção social do conceito científico, pois na construção de um conceito novo a aprendizagem dependerá da interação com o outro e da participação do grupo. Nessa perspectiva, conforme destaca Nuñez (2009, p. 26):

A aprendizagem como atividade humana tem caráter social. Acontece em um meio social em ativa interação com outras pessoas, por meio de colaboração e de comunicação. O caráter social da aprendizagem significa que, na etapa inicial, existe um caráter interpsicológico como atividade conjunta. E no próprio processo de assimilação se internaliza, passando ao plano intrapsicológico.

No turno 7 ao questionar se o acetato sofre hidrólise, novamente há uma tentativa de abordagem teórico-conceitual, e no turno 16 o aluno demonstra a sua compreensão teórico-conceitual de que só íons oriundos do ácido ou base fraca é que passarão por hidrólise. No entanto, ao fazer a articulação do nível representacional com o teórico-conceitual, demonstra que o Na^+ é proveniente de uma base forte (NaOH) e acetato de um ácido fraco (ácido acético). Portanto, somente os íons acetato passariam por hidrólise, nessa articulação o aluno analisou o sal como um todo e desconsiderou a hidrólise do íon acetato. No turno 14 a professora ao responder sobre a tabela de constantes de ionização, está tentando favorecer que o aluno agregue mais informações para identificar as espécies químicas que sofrem hidrólise.

Os turnos de 1 ao 16 demonstram a importância da linguagem química representada por meio das fórmulas moleculares, equações químicas, símbolos referentes ao estado de agregação da matéria, cargas e outros. Estes são signos que representam a organização do pensamento químico, para que ocorra a aprendizagem (MALDANER e PIEDADE, 1995).

(17) A1: Carbonato de sódio é Na_2CO_3 ? (Discutiu com A2 e os outros colegas).

(18) Todos: Na_2CO_3

(19) A2: Escreve.

(20) A1: É que eu sempre confundo o bicarbonato com o carbonato de sódio.

(21) A1: O carbonato de sódio, sofre hidrólise porque ele é CO_2 e H_2O .

(22) A3: Confere na tabela a equação do íon carbonato em água. (Tabela anexo A).

(23) A3: Olha fica CO_3^{2-} . (Escreveu a equação: $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$)

(24) M: Confiram as flechas que vocês representaram em suas respostas, diferenciem a flecha dupla de uma flecha simples unidirecional na reação de solubilização.

Ao analisarmos os turnos de 17, 20 e 21 o próprio aluno reconheceu que confunde as fórmulas dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- (nível representacional). Vale considerar que CO_3^{2-} em água sofre hidrólise e forma HCO_3^- . A dúvida na representação pode ter origem neste vínculo com o teórico-conceitual. Percebe-se assim, mais uma tentativa de articulação nos três níveis: fenomenológico que é a solubilização de íons carbonato, a representação da equação química e o nível teórico-conceitual. E no turno 24 observamos a interferência do monitor no sentido de corrigir a equação química da solubilização do carbonato de sódio em água representada no turno 23, pelo grupo com flecha dupla.

O cuidado com a linguagem química é apontado no trabalho de Maldaner e Piedade (1995) ao explicarem a importância do uso das representações de forma adequada na mediação pedagógica da aprendizagem dos alunos. Por exemplo, no caso da utilização da flecha unidirecional dando significado a uma determinada reação química.

No turno 24 o monitor explica ao grupo que a flecha simples unidirecional é utilizada para representar a solubilização completa do sal de carbonato de sódio em água. Assim, por meio da negociação da linguagem, para se falar sobre esse fenômeno e através da representação, um novo pensamento começou a se formar naquele momento para o grupo de alunos. Nesse sentido Maldaner e Piedade (1995, p. 17) afirmam “é fundamental que um sistema de signos químicos e o próprio pensamento químico se constituam para que possa ocorrer a verdadeira aprendizagem química”.

Neste ponto regatamos as palavras de Machado (2000, p. 41) ao reforçar que “a equação química não é um mero conjunto de fórmulas, mas ponto de partida e de chegada de uma certa forma por meio da qual a química pode falar do mundo”.

(25) M: É para representar o composto puro, vocês tem ácido acético como que vocês representam?

(26) M: O ácido acético puro está em qual estado? Vocês devem representar a equação química dele puro reagindo com água.

(27) A2: Ele puro aqui é líquido depois da reação ficará aquoso. (Escreveu a equação: $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, com o auxílio da tabela com as equações de equilíbrio e o valor das constantes de ionização, que foi fornecida).

Nos turnos de 25 ao 27 o diálogo com o monitor favoreceu a articulação do aluno nos três níveis do conhecimento químico, no nível fenomenológico o aluno respondeu o estado puro do composto e articulou com os níveis teórico-conceitual quando se referiu à solubilidade do ácido acético em água, e com o nível representacional quando escreveu a equação química mesmo com flecha dupla para descrever o fenômeno de solubilização do ácido em água.

Considerando o nível representacional o aluno pode mobilizar seus conhecimentos para nos níveis fenomenológico e teórico-conceitual. Isto vai de acordo com algumas considerações de Vigotski apud Machado (2004, p. 169-170) ao falar da relação do pensamento e linguagem. O autor diz:

A relação entre o pensamento e a palavra não é uma coisa, mas um processo, um movimento contínuo de vaivém do pensamento para a palavra, e vice-versa. Nesse processo, a relação entre o pensamento e a palavra passa por transformações que, em si mesmas, podem ser consideradas um desenvolvimento do sentido funcional. O pensamento não é simplesmente expresso em palavras; é por meio delas que ele passa a existir. Cada pensamento tende a relacionar alguma coisa com outra, a estabelecer uma relação entre as coisas. Cada pensamento se move, amadurece e se desenvolve, desempenha uma função, soluciona um problema. Esse fluxo de pensamento ocorre com um movimento interior através de uma série de planos (VIGOTSKI, 1987, p. 108).

Nesse sentido Machado (2004, p. 170) afirma que a “equação química e a linguagem química são instrumentos utilizados na elaboração do pensamento químico. No movimento de significação dessas representações uma lógica vai se construindo”.

- (28) A1: Como determinar que o ácido nítrico é forte?
- (29) A2: Tem uma regra pelos hidrogênios, subtrai um hidrogênio.
- (30) A3: Olha o valor do K_a .
- (31) A4: Mas tem que considerar o volume que ele está.
- (32) A1: Olha aqui eletrólitos fortes, são ácidos fortes, bases fortes e os sais. (Disse lendo o material fornecido com regras).
- (33) A1: Ácido nítrico é eletrólito forte.

Nos turnos de 28 ao 33 o aluno resgata conceitos adquiridos no ensino médio regras da força ácida, outro aluno em um nível mais avançado de conhecimentos teóricos disse para o colega olhar o valor de K_a , assim podemos notar que as discussões neste trecho foram no nível teórico-conceitual.

- (34) A1: NH_3 mais água.
- (35) A2: Não, NH_3 mais OH.
- (36) A2: É amônia reagindo com água formando amônio.
(Escreveu: $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{NH}_4^+$)
- (37) A2: Nós temos que escrever a reação de solubilização e não a de formação.
- (38) A2: Então é NH_4OH mais água que vai dar NH_3 mais OH.
- (39) A3: Escreveu: $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- (40) A3: Em equilíbrio?
- (41) A1: Sim. Flecha arpão. (Essa linguagem o aluno utilizou para se referir à flecha dupla do equilíbrio químico).
- (42) A3: Escreveu: $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$.
- (43) A1: Tem que balancear a equação.
- (44) A4: Não está balanceado, não forma OH^- .
- (45) A1: Forma sim. O meio não é básico? Mede o pH.
- (46) A1: A solubilização do hidróxido de amônio em água.
- (47) M: Porque vocês colocaram flecha dupla na equação? (Se referiu a equação escrita pelos alunos: $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$)
- (48) A1: Porque está em equilíbrio, eu posso pegar a amônia e reagir novamente.
- (49) A2: Minha dúvida é se o hidróxido de amônio é eletrólito forte ou fraco.
- (50) A4: Se ele solubiliza muito não está em equilíbrio.
- (51) A4: Lembra do hidróxido de sódio, solubiliza tudo.
- (52) A3: O que é um eletrólito? É aquilo que solubiliza e forma íons, se solubiliza muito é forte.
- (53) A2: O valor da constante da base está aqui na tabela, amônia é $1,8 \times 10^{-5}$.
- (54) A4: Está é a constante de equilíbrio.
- (55) A1: Não é a de solubilidade.
- (56) A3: Mais a constante de equilíbrio é que mostra se solubiliza bastante.
- (57) A1: Pelo que a professora falou não existe hidróxido de amônio NH_4OH , ele já fica em meio aquoso como amônia, NH_3 .
A2: Então essa reação não é assim: $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$.
- (58) A4: Porque existe amônia em meio aquoso, hidróxido de amônio não. Lembra o que a professora disse não existe, por convenção eles chamam de hidróxido de amônio.
- (59) A3: Se a constante é baixa a solubilidade é baixa. Eletrólito fraco. (Olhou o valor de $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$)
- (60) A1: Olha a equação da tabela: $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$, ela aqui na atividade é na forma invertida dessa. Aqui na tabela é amônia em água dando hidróxido de amônio.
- (61) A1: Temos que escrever NH_4^+ mais OH^- arpão amônia. (Escreveu: $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})}$)

Observamos que os alunos nos turnos 50 ao 52 e 56 e 59 não diferenciam ionização de solubilização, porque estão compartilhando e construindo os significados para a resposta. Segundo Vigotski (1989), a transposição do pensamento para a palavra representa o

significado. Assim, entendemos que significado é referente às ideias estabelecidas por um grupo de indivíduos. E que essas ideias são utilizadas na constituição do sentido e a relação entre palavras e significados é definida no contexto sociocultural.

Vigotski (1989) aborda o processo de negociação de significados e, nesse sentido, a sala de aula é um espaço favorável para a negociação de significados. Ao estudar a formação de conceitos, Vigotski (2000) argumenta que essa formação não é simples. Suas pesquisas experimentais revelaram que os conceitos não são resultados de uma simples elaboração lógica de elementos da experiência. Mesmo que o adolescente utilize o conceito em uma situação concreta, terá dificuldade em expressar verbalmente o seu significado.

Segundo Vigotski (2000), o adolescente terá facilidade para aplicar um conceito a uma situação concreta, porém ele terá dificuldade ao transferir esse conceito, para uma situação mais complexa ou nova. Essa atividade de transferência de conceitos de uma situação concreta para outra exige uma movimentação no plano abstrato. Vigotski (1989; 2000) afirma que uma das maiores dificuldades a serem enfrentadas na formação de um conceito consiste na transferência de sentido ou significado do conceito elaborado para situações concretas sempre novas, já que exigem um pensamento no plano abstrato.

Vigotski (1989; 2000) afirma que a construção do conceito acontece no processo de resolução de algum problema que se coloca para o pensamento do adolescente. Nesse movimento, é a palavra o signo que propicia a formação de conceitos, à medida que transfere o pensamento da situação concreta para o abstrato ou do abstrato para o concreto, fazendo surgir a estrutura significativa do conceito.

Diante disso, entendemos que as atividades precisam ser organizadas visando à formação de conceitos. Para isso, a palavra será mediadora na construção dos significados entre situações concretas e o plano abstrato e ainda do plano abstrato para outras situações concretas, que são trabalhadas com os alunos no decorrer da disciplina de QA.

Nos turnos 36 ao 61, podemos observar várias tentativas no sentido de articular o nível fenomenológico que é o estado físico da amônia e o nível representacional a equação química da solubilização do hidróxido de amônio em água. O grupo descreve a amônia como aquosa mesmo na reação de solubilização, pois é o que parece mais familiar para eles até o momento, por experiências anteriores de laboratório as quais eles tinham amônia no estado aquoso. Assim, no turno 57 o aluno retoma uma explicação da professora sobre o hidróxido de amônio, no entanto não tem conhecimento de que a amônia pura é gasosa. Nos

turnos 41 e 61 a linguagem cotidiana do aluno é revelada ao se referir a flecha dupla do equilíbrio químico, como “arpão”.

Pela análise destes turnos podemos observar o que Mortimer (2010, p.185) fala sobre “aprender a dialogar com a palavra do outro, quando um aluno está aprendendo ele coloca a palavra do professor em diálogo com suas próprias palavras”, ou seja, a linguagem cotidiana do aluno aparece em meio às explicações da linguagem científica estabelecida pelo professor, ou pelo grupo cultural. E assim, este autor explica:

A linguagem cotidiana é automática e muito mais próxima da fala. As pessoas não têm necessidade de refletir a todo o momento sobre o que vão dizer. Já a linguagem científica exige uma reflexão consciente no seu uso, e aproxima-se muito mais da linguagem escrita. A gramática cotidiana é muito mais complexa e intrincada do que a gramática científica, no entanto o processo de nominalização aumenta a densidade léxica da linguagem científica, na qual quase todos os termos usados carregam significados interligados numa estrutura conceitual. A linguagem cotidiana apresenta um mundo dinâmico, em que as coisas estão sempre acontecendo, como numa chama. Já na linguagem científica esses acontecimentos e processos foram congelados pelo processo de nominalização, pois o mais importante é colocá-los em estruturas, como num cristal (MORTIMER, 2010, p. 187).

(62) A2: Agora para fazer o nitrato de mercúrio, eu sei que ele é +2. (Se referiu à carga do íon mercúrio).

(63) A2: HgNO_3 . (Disse para o colega A1 que estava anotando as equações)

(64) A1: Ele puro é um sal, né?

(65) A4: É um sal. Você está tendo dúvida? (Perguntou para A1)

(66) A2: Escreveu $\text{HgNO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{NO}_3^-_{(aq)} + 2 \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$

(67) A3: A gente se matando para fazer e está tudo aqui. (Se referiu a tabela que contém a equação química de ácidos e bases em água e o valor das constantes de ionização, anexo A).

(68) M: Estou vendo que vocês escreveram a seta simples na equação. Por quê? (Se referiu a equação: $\text{HgNO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{NO}_3^-_{(aq)} + 2 \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$).

(69) A2: Porque foi no automático mesmo.

(70) A4: Porque ele é eletrólito forte, então se dissocia e não tem volta.

(71) A2: Não volta.

(72) A1: Como você sabe que ele é forte?

(73) A4: É porque todo nitrato...

(74) A5: Todo nitrato é forte.

(75) A1: Porque o ácido nítrico é forte. Mas eu confundo é porque eu nunca vi hidróxido de mercúrio, então eu não sei se é forte ou fraco.

(76) A2: É nitrato de mercúrio e não hidróxido.

(77) A1: Não, eu estou falando é na formação, se forma hidróxido de mercúrio.

(78) A1: A gente traduz se é forte ou fraco, porque tem o ácido nítrico que é um ácido forte e o hidróxido de mercúrio que é fraco. Mas e agora quem predomina?

(79) A4: Esse é um eletrólito forte porque a reação está toda deslocada para a produção dos íons, então você tem vários íons em água o que caracteriza um eletrólito forte. Agora se tivesse poucos íons solubilizados utilizaria a seta de equilíbrio e aí sim seria eletrólito fraco.

Nos turnos 62 ao 79 os alunos novamente resgatam seus conhecimentos no nível teórico-conceitual de que para ser um eletrólito forte ou fraco deve se analisar de qual ácido ou base esse sal é formado. No turno 66 é demonstrada a equação química do nitrato de mercúrio I, até aquele momento eles não conseguiram representar: a fórmula molecular com as cargas das espécies químicas que compõem o composto $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_{2(s)}$. Já que se trata do íon mercúrio I que se apresenta como uma espécie dimérica pouco comum, Hg_2^{2+} . Este fato pode ter sido consequência da pouca familiaridade dos alunos com este composto, como é revelada no turno 75. No entanto, no trabalho coletivo de construção do conhecimento, eles representaram a equação química do nitrato de mercúrio I, e foram dando significado à representação recorrendo aos conceitos químicos compartilhados entre o grupo. Nesse processo de construção da significação da equação química por meio de conceitos científicos, é que retomamos as palavras de Vigotski (1989) descritas por Nuñez (2009, p. 45):

No processo de formação de conceitos científicos, produz-se a aquisição de uma linguagem “científica”, que implica a aquisição não só de um novo sistema semântico, mas também de um novo modo de pensar e de ver a realidade, de se pensar objetos do conhecimento ausentes nas experiências do cotidiano. Nesses conceitos, as palavras são separadas dos objetos que elas representam e podem ser manipuladas mentalmente sem necessidade de recorrer às imagens.

Análise das respostas escritas dos grupos de alunos

1) Fórmula molecular do composto puro

A este item 90% dos grupos representaram a fórmula molecular do composto puro adequadamente e escreveram o seu estado físico. Foi possível observar que para os compostos: cloreto de bário, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, acetato de sódio, nitrato de sódio e sulfato de sódio que são eletrólitos fortes, os grupos não apresentaram dificuldades.

Os compostos que são familiares aos alunos, desde os estudos no ensino médio, eles apresentaram facilidade para responder e conseguiram transitar entre os três níveis do conhecimento químico. Um exemplo, é o composto HCl, um grupo de alunos escreveu a fórmula molecular do composto puro $\text{HCl}_{(g)}$, e explicou seu estado físico transitando no nível fenomenológico e representacional, assim resgatou explicações adquiridas pela experiência anterior de laboratório e disse: “HCl é gasoso, porque você abre assim e sai fumaça” (Fez o gesto de abrir com as mãos), e assim transitou nos três níveis quando escreveu a equação de solubilização do composto puro em água:

O grupo transitou nos níveis representacional e teórico-conceitual, ao escrever com flecha unidirecional a ionização completa do ácido clorídrico e classificou o composto como eletrólito forte.

A seguir turnos de diálogos de outro grupo ao responder o mesmo composto:

- (1) A2: Eu tenho água para a ionização.
- (2) A1: Se solubiliza tem que estar em meio aquoso.
- (3) A1: Você pode forçar a ionização, a eletrólise quer dizer.
- (4) A2: É mais vamos pegar o HCl.
- (5) A2: Então vai ter que ionizar ele líquido com água?
- (6) A1: Eu acho assim... porque vai formar cátions e ânions, eu acho que na solubilização você vai envolver água, e a ionização não necessariamente.
- (7) A1: Eu acho não tenho certeza.
- (8) A3: É aquela equação da escola H^+ e Cl^-

Nos turnos de 1 ao 8 percebemos que o aluno imaginou o HCl colocado em água. Isso porque é mais fácil vincular ao solubilizar, porque é algo perceptível no nível fenomenológico, do que supor uma ionização, pois para isso ele teria que ter o conhecimento teórico-conceitual do tipo de ligação na molécula de HCl, porém a nível teórico-conceitual o aluno resgatou seus conhecimentos sobre cátions e ânions e no nível representacional disse que se trata da equação da escola H^+ e Cl^- , novamente o aluno retoma suas explicações com conhecimentos adquiridos em etapas anteriores de seus estudos.

Dificuldades na representação da fórmula molecular do composto puro foram reveladas para os compostos: nitrato de cromo, cloreto de mercúrio II, oxalato de amônio, cloreto de ferro III, solução saturada com gás carbônico, hidróxido de amônio, pois em alguns casos a articulação com o nível fenomenológico foi difícil, ao atribuir o estado físico a estes

compostos puros e posteriormente pensar a solubilização em água. Percebeu-se também dificuldade com a composição da fórmula (estequiometria), o que pode ser consequência da pouca compreensão teórico-conceitual até o momento da atividade, uma vez que eles estavam no momento inicial da disciplina.

2) Reação de solubilização do composto puro

Com relação a solubilização dos compostos puros em água, a maioria dos grupos de estudantes representaram a equação química de forma adequada. No entanto, algumas representações foram diferenciadas como, por exemplo, para o composto nitrato de magnésio, o grupo escreveu a seguinte equação química de solubilização do composto:

Nesta equação, o grupo representou a fórmula e estado de agregação do sal de forma adequada. Com relação à água, não havia necessidade de representar a dissociação da água na equação. Porém, isto revela uma tentativa de vincular a representação ao nível teórico-conceitual de dissociação da água.

Os grupos de alunos com relação a atribuir ao hidróxido de amônio puro estado gasoso, representaram a equação química como:

Os grupos representaram amônia como aquosa, e vale salientar que nas aulas de laboratório o estudante utiliza este composto no estado aquoso. Portanto, pode-se perceber um movimento do estudante em articular a representação ao aspecto fenomenológico já vivenciado por ele em outras situações.

Diante desse resultado, podemos compreender o que Labarca (2009) fala sobre a distinção conceitual na Química, que é por meio da linguagem que construímos argumentações para descrever e explicar os fenômenos químicos. Nesse sentido, podemos compreender que a equação química representada pelos alunos, forneceu informações do significado da reação química do composto NH_4OH no plano de argumentação que naquele momento era o mais adequado para eles. Entendemos que estes alunos não tiveram a

oportunidade de estudar nem mesmo de visualizar este composto puro, esta abordagem foi feita no contexto da disciplina para instigar o pensamento deles sobre o estado desse composto puro, pois o mais comum para eles é o estado aquoso do reagente pronto para trabalhar no laboratório.

Quando o aluno responde a um problema ou questão, ele coloca na resposta sua própria imaginação e a herança histórico-cultural que ele apreendeu do gênero humano. Trata-se, portanto, de uma resposta individual e ao mesmo tempo coletiva. Nessa perspectiva, Vigotski (2009, p. 42) enfatiza:

Qualquer inventor, mesmo um gênio, é sempre um fruto do seu tempo e de seu meio. Sua criação surge de necessidades criadas antes dele, e igualmente apoia em possibilidades que existem além dele. Eis por que percebemos uma coerência rigorosa no desenvolvimento histórico da técnica e da ciência. Nenhuma invenção ou descoberta científica pode emergir antes que aconteçam as condições materiais e psicológicas necessárias para seu surgimento. A criação é um processo de herança histórica em que cada forma que sucede é determinada pelas anteriores.

Na realidade, NH_4OH não pode ser isolado como substância pura, o que indica que existe em solução apenas NH_3 . Uma solução de amônia concentrada é preparada borbulhando-se NH_3 (gás) em água. Assim, NH_3 está associada a uma molécula de água na forma de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A representação adequada do processo de solubilização do hidróxido de amônio puro em água é a seguinte:

Conforme argumenta Gois (2017) a representação química poderá ser entendida de acordo com o contexto e o que se deseja ensinar. Nesse sentido, Gois (2017, p. 17) esclarece:

“O simples ato de pronunciar o nome da substância química pode ter implicações estruturais quando feito numa comunidade de praticantes do conhecimento químico. Numa comunidade escolar, os usos dessas formas de comunicação têm o objetivo explícito de ensino e verificação de aprendizagem, mas em uma comunidade de pesquisadores a intenção geralmente é a de identificação ou descrição de propriedades, estrutura ou transformação de uma substância. No caso da veiculação de informações químicas em embalagens e livros, as intenções são amplas e dependentes da formação escolar da pessoa que entrar em contato com essas formas de comunicação”.

Entendemos que as diferentes formas de representação e significação das transformações químicas são um desafio para o ensino de Química. E assim, defendemos que seja necessário aprofundar as explicações no nível teórico-conceitual oferecendo significados à representação das equações químicas, de acordo com o contexto e a complexidade da disciplina.

3) Reações de ionização ou hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização

Com relação à hidrólise dos produtos gerados no processo de solubilização 60% dos grupos de estudantes escreveram de forma adequada a equação química do processo de hidrólise, classificaram corretamente os compostos: nitrato de prata e nitrato de cobre como eletrólitos fortes. No entanto, escreveram a equação de hidrólise para o íon nitrato. Neste ponto, os grupos demonstraram o domínio da representação de equações de hidrólise, porém dificuldade ao discriminar para quais situações se aplica ou não, ou seja, nível teórico-conceitual.

As equações químicas dos compostos: ácido acético, carbonato de amônio, dicromato de potássio foram escritas com flecha dupla e os alunos não separaram o processo de solubilização do composto puro em água do processo de ionização e a respectiva hidrólise. Por exemplo, para o composto dicromato de potássio, os grupos se detiveram a escrever a equação 13, desconsiderando as possíveis reações de hidrólise ou ionização.

A representação da solubilização do sal talvez fosse mais simples, pois remeteria lembrar a fórmula e o nível fenomenológico, como a substância se apresentou no laboratório. Escrever as equações representativas da hidrólise implica vincular ao representacional e fenomenológico, um nível de maior abstração (teórico-conceitual).

O composto dicromato de potássio é importante nos estudos da disciplina de QA, pois quando os alunos estudam o grupo II que é constituído pelos cátions dos metais alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), no laboratório utilizam o reagente dicromato de potássio na separação analítica dos íons Ba^{2+} e Ca^{2+} . Assim, para compreender porque ocorre a precipitação somente do BaCrO_4 , o aluno considera o equilíbrio de solubilidade:

E os valores da expressão da constante do produto de solubilidade :

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,17 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 7,1 \times 10^{-4}$$

Dessa forma, para explicar o aluno terá que ter o domínio do nível teórico-conceitual, ao articular o conceito de equilíbrio heterogêneo e o respectivo valor de K_{ps} . O aluno aprende que ao controlar a concentração de cromato $[\text{CrO}_4^{2-}]$ é possível separar Ba^{2+} de Ca^{2+} . De acordo com o equilíbrio do dicromato em solução aquosa:

Assim, o aluno compreende que o controle da concentração de íons cromato $[\text{CrO}_4^{2-}]$ poderá ser feito variando o pH. Novamente o aluno articula o nível representacional com o nível teórico-conceitual que é o efeito de pH no controle da concentração de íons cromato, e também o controle da concentração de íons H^+ pelo sistema tampão ácido acético/acetato (HAc/Ac^-), representado pela equação de equilíbrio do ácido acético em água:

O controle da concentração de íons cromato faz com que o produto iônico de $[\text{Ba}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}]$ atinja o valor do K_{ps} do BaCrO_4 fazendo com que ele precipite, e os íons Ca^{2+} ficam em solução, pois o produto iônico não atinge o seu valor de K_{ps} . Neste contexto compreendendo o significado do produto iônico e os valores de K_{ps} na separação dos íons Ba^{2+} e Ca^{2+} o aluno poderá transitar nos três níveis do conhecimento químico.

Segundo Lopes (2007), as representações de equações químicas elaboradas pelos estudantes são consequência de modelos e definições contidas nos livros didáticos, nesse sentido a autora descreve obstáculos epistemológicos comuns na Química, por exemplo, quando os alunos não diferenciam um sistema que está em equilíbrio de um sistema que não está em equilíbrio. A autora categorizou este obstáculo como das primeiras noções incorretas, e assim, cita que em livros quando o aluno estuda o capítulo de reações químicas, a classificação que permanece das reações químicas é que são reversíveis ou irreversíveis, e o

aluno aprende que processos como representado na eq.17 são irreversíveis e ocorrem completamente.

Depois quando o aluno estuda equilíbrio químico o mesmo processo de precipitação (Eq. 18) é descrito como reversível:

Pela nossa análise este obstáculo também pode ser categorizado como substancialista, pois é uma forma simples de representar as equações químicas, que não considera o conceito científico que está por trás da representação química, nesse sentido Mortimer (1996) afirma que as fórmulas e estruturas químicas representam as substâncias, e podem inclusive explicar várias de suas propriedades.

Na equação 17, a precipitação do AgCl é representada na forma molecular, dessa forma, o conhecimento perde coerência lógica, pois a precipitação do AgCl é representada na forma molecular, assim esta linguagem química não representa o processo no nível fenomenológico, que corresponde a formação de precipitado e não favorece a compreensão no nível teórico-conceitual que é a reação dos íons em solução aquosa.

Os três níveis do conhecimento químico poderão ser compreendidos, se adotarmos como convenção a representação da formação do precipitado:

Dessa forma, os estudantes desde o ensino médio deveriam aprender que a equação deve expressar a transformação química, que é a reação entre íons Ag^+ e íons Cl^- formando o precipitado de AgCl. E a equação do equilíbrio de solubilidade como:

Constatamos que os grupos de alunos que representaram as equações químicas com flecha dupla, não diferenciaram quando utilizar a flecha unidirecional. Pois até aquele momento os nexos conceituais que dão bases para generalizações, não foram suficientes para construir esse conhecimento científico. Eles não diferenciaram uma equação química que representa o processo de solubilização, de uma equação química que representa a ionização

ou hidrólise. Para representar a hidrólise de um sal, o aluno deverá entender a reação ácido-base de acordo com o conceito de Bronsted e Lowry.

Nessa atividade foi fornecida para consulta uma tabela de constantes de ionização de ácidos e bases (Anexo A) que contém as equações químicas representadas com flechas duplas. De acordo com Moeller (1972) a flecha de maior comprimento indica a direção da reação (Atualmente, não se utiliza flecha de diferentes comprimentos). No decorrer das aulas de QA é fornecido aos alunos um material da disciplina elaborado por Iamamoto et al. (2015, p. 8), em que constam as seguintes orientações referentes às convenções adotadas na disciplina:

[...] A rigor um sistema estará sempre em equilíbrio. No entanto, adotaremos como convenção **a flecha simples ‘→’**, para as reações de neutralização, precipitação quando se usa excesso de reagente, alguns casos de complexação, ou reações com evolução de gás envolvendo aquecimento. São alguns exemplos:

Neutralização:

Precipitação:

Complexação:

Evolução de gás:

Reações com aquecimento:

A **flecha do tipo ‘ $\rightleftharpoons$ ’** é utilizada em reações de equilíbrios ácido base, precipitação, complexação, etc. Exemplos:

Equilíbrio ácido-base:

Equilíbrio de solubilidade:

Equilíbrio de complexação:

Na aula seguinte os itens corrigidos foram entregues aos estudantes, a docente nesta aula sobre solução aquosa de eletrólitos fez um *feedback* aos alunos destacando alguns erros apresentados nesta atividade. A docente teve a preocupação de abordar a teoria ácido-base de forma apenas qualitativa, lembrando que os estudantes estavam ainda na terceira aula do semestre. A seguir turnos da discussão:

(1) P: O nitrato de cromo, nitrato é um ânion de ácido forte e não tem afinidade por H^+ e não forma o ácido nítrico correspondente, não sofre hidrólise.

(2) A2: Como que eu sei se sofre ou não sofre hidrólise? Você falou que o nitrato é $K_h=4 \times 10^{-16}$ não sofre hidrólise e o acetato $K_h=5,6 \times 10^{-10}$ sofre hidrólise.

(3) P: Quando eu falei do acetato que é $5,6 \times 10^{-10}$ ele sofre pouca hidrólise, por exemplo, a hidrólise do alumínio é $1,4 \times 10^{-5}$.

(4) P: Na prática você vai ver que o pH não vai alterar, se eu colocar nitrato de sódio o pH não altera, porque a quantidade de hidrólise no nitrato não vai ser suficiente para alterar a quantidade de H^+ na solução.

(5) P: Acetato de sódio $5,6 \times 10^{-10}$ sofre pouca hidrólise, então ele não permanece neutro na solução, ele vai ficar um pouco alcalino.

(6) P: Na representação da solubilização do nitrato de alumínio não tem flecha reversível, a flecha é unidirecional. (Apresentou a equação: $Al(NO_3)_3(s) + H_2O(l) \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}(aq)$).

(7) P: O produto é que sofre hidrólise esta não é uma reação de hidrólise. (Se referiu a equação que escreveu: $Al(NO_3)_3(s) + H_2O(l) \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}(aq)$).

(8) P: Agora a hidrólise do alumínio, vocês vão ver no laboratório, e vou representar por: $Al^{3+}_{(aq)} + 3 H_2O(l) \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3H^+_{(aq)}$. (Disse e escreveu no quadro).

(9) P: Solução aquosa saturada de gás carbônico. O processo de dissolução correto é assim: CO_2 gasoso + H_2O formando H_2CO_3 . E o equilíbrio?

A professora se direcionou ao quadro e escreveu a equação:

(10) P: CO_2 não é totalmente solúvel em água, se o sistema fosse fechado eu teria que colocar a flecha reversível, mas se o sistema é aberto ele entra e o que ficou em água ficou na forma de H_2CO_3 .

(11) P: Agora estou falando de um sistema aquoso, a reação de ionização é assim... (A Professora escreveu a equação no quadro: $H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCO_3^{-}(aq)$).

(12) P: Ácido carbônico atua como ácido de Arrhenius.

(13) P: Esta solução é o que? pH ?

(14) P: H_3O^+ é ácido.

(15) P: Por isso que a água tem que ter pH abaixo de 7, porque a pressão de CO_2 do ar faz com que o pH fique abaixo de 7. Então o pH na torneira nunca é 7, é sempre um pouco abaixo por causa do CO_2 , e porque existe uma certa solubilidade do CO_2 em água formando bicarbonato e H_3O^+ .

(16) A1: Por que essa equação é reversível? (Se referiu a equação: $H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^{-}$)

(17) P: Porque a constante desse ácido H_2CO_3 é quanto?

(18) P: $K_a=4,2 \times 10^{-7}$, ela é relativamente baixa então significa que o H_2CO_3 está em equilíbrio com bicarbonato e H_3O^+ . Existe uma coexistência dessas duas espécies, ácido carbônico e bicarbonato em solução, por isso a reação é reversível.

Nos turnos 1 ao 18 a professora direciona suas explicações nos níveis teórico-conceitual e representacional por meio de exemplos no nível fenomenológico. Esta ação da professora vai de acordo com as palavras de Jonhstone (2010) ao dizer que os conceitos devem ser construídos a partir do nível fenomenológico e articulados com aspectos do nível teórico-conceitual e representacional. Este mesmo autor também reitera que o professor consegue com facilidade transitar entre os três níveis do conhecimento químico, mas o aluno pode apresentar dificuldades quando se tratar principalmente de um exemplo mais difícil, assim o estudante se esforçará no nível fenomenológico para compreender os outros dois níveis.

Para Vigotski inicialmente, as palavras e os símbolos ainda não são verdadeiros conceitos, mas exercem a função de conceitos para o pensamento poder se constituir. Toda essa complexidade, para compreender as reações químicas e sua representação, exige a mediação para um pensamento, e abstração para a elaboração de um novo conhecimento científico. O autor reforça:

Tudo o que conhecemos do que não houve na nossa experiência nós o conhecemos através da imaginação; em termos mais concretos, se estudamos geografia, história, física ou química, astronomia ou qualquer outra ciência, sempre operamos com o conhecimento de objetos que não são dados imediatamente na nossa experiência, mas constituem a mais importante aquisição da experiência social coletiva da humanidade (VIGOTSKI, 2010, p. 203).

3.2 Atividade B - A Química do Celobar®

No 1º momento (uma semana antes da atividade) como tarefa o texto abaixo foi disponibilizado aos estudantes pelo site da faculdade, portal do aluno.

ATIVIDADE PREPARATÓRIA

Refletindo sobre o caso Celobar®

- 1) Faça uma síntese apontando os problemas que levaram ao acidente que provocou a morte de mais de 20 pessoas após ingestão do produto **Celobar®** usado para fins de contraste em exame radiológico. Baseando-se no artigo de: TUBINO, M; SIMONI, J. A. Refletindo sobre o caso Celobar®. Química Nova.v. 30(2), 2007 (Anexo F).

- 2) Entregar a síntese na próxima aula e trazer o material de laboratório do grupo II, bem como o caderno de laboratório para atividade durante a aula teórica.

Esta atividade possibilitou aos alunos a partir de um estudo de caso a aprendizagem dos conteúdos no fenomenológico que é o contexto histórico-social do caso, nível teórico-conceitual tais como, solubilidade e teoria ácido-base e no nível representacional as equações químicas que representam as reações que ocorreram no processamento do medicamento e no organismo humano. De acordo com o artigo em 2003 a população brasileira foi noticiada sobre a morte de 20 pessoas após terem ingerido o produto Celobar[®] medicamento que consiste de uma suspensão de sulfato de bário em água, usado para fins de contraste radiológico. O laboratório farmacêutico por motivos econômicos sintetizou sulfato de bário a partir de carbonato de bário. O composto sulfato de bário é pouco solúvel em meio ácido, já carbonato de bário é solúvel em ácido, erros na síntese do medicamento fizeram com que o medicamento liberasse íons bário (provenientes do carbonato de bário) que são tóxicos ao organismo humano, provocando a morte das pessoas. Segundo o artigo o desastre poderia ser evitado com a realização de um teste específico para identificação de íons bário em solução.

Em sala de aula **2º momento (1h e 40 minutos)**: a docente discutiu o referido artigo com os estudantes. A seguir trechos da discussão:

- (1) P: Quais as causas da morte das pessoas pelo que vocês leram no texto?
- (2) A1: Os caras não souberam eliminar completamente o carbonato de bário.
- (3) A2: O interesse deles era econômico, o dinheiro move o mundo.
- (4) P: Mas e na síntese do medicamento, qual foi o problema?
- (5) A3: Então, no artigo disse que o desastre provavelmente teve início por motivos econômicos, hipótese a) intenção de gastar menos dinheiro e b) falta de matéria prima.
- (6) P: E os erros químicos?
- (7) A3: Eles sintetizaram sulfato de bário a partir de carbonato de bário. Eles não conseguiram eliminar completamente o carbonato de bário, para formar sulfato de bário, ainda tinha carbonato de bário no medicamento que chegou ao estômago e reagiu com ácido e liberou o íon bário.
- (8) A4: Eles não tinham laboratório adequado para fazer este tipo de síntese, nem equipamentos, porque eles já compravam o medicamento sulfato de bário pronto, e apenas faziam a suspensão em água. Eles não tinham conhecimentos para fazer a síntese.

Diante da discussão em sala de aula com a mediação pedagógica e pela análise desses turnos observamos que os alunos se posicionaram criticamente sobre o caso. E para essa interação:

Os temas químicos sociais desempenham papel fundamental no ensino de química para formar o cidadão, pois propiciam a contextualização do conteúdo químico com o cotidiano do aluno, condição essa enfatizada pelos educadores como sendo essencial para o ensino em estudo. Além disso, os temas químicos permitem o desenvolvimento das habilidades básicas relativas à cidadania, como a participação e a capacidade de tomada de decisão, pois trazem para a sala de aula discussões de aspectos sociais relevantes, que exigem dos alunos posicionamento crítico quanto a sua solução (SANTOS e SCHNETZLER, 1996, p. 30).

Podemos dizer que esses alunos entenderam que o trabalho do químico não é simples e nem isolado da sociedade. Dessa forma, exige a formação cidadã, pois a qualidade do trabalho do profissional químico influencia na vida das pessoas. E nos alerta para a necessidade do rigor no ensino de Química. Assim, retomamos a afirmação de Tubino e Simoni (2007, p. 506):

Um teste tão fácil e tão barato que, com certeza, não foi feito. Uma síntese, em princípio tão simples e um produto comercial com conseqüências tão funestas. Ao que parece houve falta de conhecimentos fundamentais em Química. Por quê? Onde estão as causas de tal desconhecimento? Haverá alguma relação deste caso com o rumo que está tomando o Ensino de Química e o perfil dos profissionais formados? Devemos meditar seriamente sobre isso.

Diante das considerações dos autores, esta abordagem poderá contribuir com a formação cidadã desses alunos. Nessa direção destacamos Santos e Schnetzler (2010):

Considerando que cidadania se refere à participação dos indivíduos na sociedade, torna-se evidente que, para o cidadão efetivar a sua participação comunitária, é necessário que ele disponha de informações que estão diretamente vinculadas aos problemas sociais que afetam o cidadão, os quais exigem um posicionamento quanto ao encaminhamento de suas soluções. Na sociedade atual essas informações incluem necessariamente o conhecimento químico. Nesse sentido, é necessário que os cidadãos conheçam como utilizar as substâncias no seu dia a dia, bem como se posicionarem criticamente com relação aos efeitos ambientais do emprego da Química e quanto às decisões referentes aos investimentos nessa área, a fim de buscar

soluções aos problemas sociais que podem ser resolvidos com a ajuda do seu desenvolvimento (p.46-47).

Logo após a discussão com a professora, ainda no segundo momento, foi proposta a resolução das questões abaixo:

- 1) Explicar: a) o que é **Celobar**[®]? b) qual a sua composição? c) qual a sua finalidade como medicamento? d) qual foi a causa do envenenamento? (justifique baseando-se em teoria ácido-base e nos valores das constantes de ionização das espécies envolvidas, utilize equações iônicas para explicar).
 - 2) Do ponto de vista do processo de produção quais as causas do problema relacionado ao **Celobar**[®], expressando as reações químicas envolvidas.
-

Assim, os alunos foram organizados em grupos, cada grupo recebeu uma folha com as questões para responder e tabelas com as regras de solubilidade e valores de K_{ps} (Anexo B e D), ao final da aula 23 grupos que participaram da atividade em sala de aula entregaram as respostas. Para a análise dos dados desta atividade selecionamos as respostas dos alunos a estas questões, tendo em vista que estas apresentaram dados com evidências da articulação dos estudantes nos três níveis de compreensão do conhecimento químico.

Análise das respostas à questão 1)

A esta questão 34 % dos grupos de alunos apresentaram respostas que foram consideradas muito boas; 52 % boas; 4 % regulares e 8 % não conseguiram responder.

A seguir apresentamos 3 exemplos das respostas consideradas muito boas:

G1: a) Um produto farmacêutico utilizado para contraste em exames radiológicos; b) Sulfato de bário em suspensão; c) Ser usado como contraste indicando o caminho feito pelo sal, pois o bário é metal, sendo facilmente indicado em exames radiológicos; d) Quando há $BaCO_3$ no medicamento o mesmo reage com o ácido do estômago (HCl) se solubilizando, deixando íons Ba^{2+} livres.

Tanto o $BaSO_4$ ($K_{ps}=1,08 \times 10^{-10}$) quando o $BaCO_3$ ($K_{ps}=2,58 \times 10^{-9}$) são insolúveis em água, porém o íon CO_3^{2-} tem grande afinidade por prótons que são liberados pelo HCl, diferente do íon sulfato que tende a permanecer na forma molecular.

Esta resposta foi categorizada como muito boa, o grupo demonstrou que compreendeu a questão ao mobilizar seus conhecimentos nos três níveis de compreensão do conhecimento químico. Assim, o grupo a nível fenomenológico explicou que o sulfato de bário é um medicamento utilizado para contraste em exames radiológicos e que carbonato de bário reage com o ácido do estômago fazendo com que íons bário sejam liberados, assim articulou esta explicação ao nível representacional quando escreveu a equação do processo no estômago, embora não tenha expressado corretamente o $\text{BaCO}_{3(s)}$: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$

O equívoco foi atribuído a uma distração do grupo, porque escreveu as fórmulas moleculares do sulfato de bário e carbonato de bário com seus respectivos K_{ps} . No nível teórico-conceitual descreveu que estes compostos são insolúveis em água, e que o carbonato (presente no BaCO_3) tem afinidade por prótons que são liberados pelo ácido clorídrico.

G3: a) Uma suspensão de sulfato de bário em água utilizada para contraste em exame radiológico; b) É uma suspensão de sulfato de bário; c) O mesmo é utilizado para contraste em exame radiológico; d) $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$, como o carbonato tem afinidade pelo ácido (H^+), ocorre a dissolução de carbonato de bário liberando íons bário o que levou ao envenenamento.

Nesta resposta G3 explicou que a suspensão de sulfato de bário é utilizado para contraste em exames radiológicos. Dessa forma articulou o nível fenomenológico com a explicação da causa do envenenamento com o nível representacional ao escrever a equação química: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$. Faltou afirmar que o referido medicamento estava contaminado com BaCO_3 no item d). Articulou ao nível teórico-conceitual explicando a afinidade do íon carbonato por íons hidrogênio no processo de dissolução do carbonato de bário liberando íons bário que provocaram o envenenamento.

G2: a) O Celobar é um produto para fins de contraste para exames radiológicos; b) Uma suspensão de sulfato de bário (BaSO_4); c) Possibilitar os exames radiológicos; d) A causa do envenenamento foi decorrente da liberação de íons bário quando produto chegou ao estômago. O que aconteceu foi que na síntese do BaSO_4 foi utilizado carbonato de bário que é solúvel em HCl (ácido presente no estômago). BaSO_4 pouco solúvel $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$, não se dissolve na presença de ácido. As moléculas de BaCO_3 entraram em contato com o ácido clorídrico do estômago, dissociando-o e fazendo com que íons Ba^{2+} fossem absorvidos pelo organismo, causando o envenenamento. $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$.

O grupo explicou muito bem o nível fenomenológico destacando que a causa do envenenamento foi devido à liberação de íons bário no meio ácido do estômago. Articulou o nível fenomenológico com o nível representacional, escrevendo a fórmula molecular dos compostos, e a reação química com o ácido, bem como com o nível teórico-conceitual ao explicar a solubilidade destes compostos em meio ácido. No entanto, o grupo não justificou a interação do carbonato de bário com o ácido clorídrico baseando-se na teoria ácido-base.

A seguir dois exemplos de respostas consideradas boas:

G4: a) O Celobar é um medicamento usado para fins de contraste em exames radiológicos; b) Uma suspensão de sulfato de bário em água; c) Possibilitar a aparição dos órgãos intestinais, ao fazer o procedimento do raio-x; d) O íon carbonato é uma base fraca que possui grande afinidade por prótons, que é liberado pelo ácido forte HCl.

Neste exemplo o grupo explicou bem o nível fenomenológico. O grupo mobilizou seus conhecimentos no nível teórico-conceitual recorrendo à teoria ácido-base, dizendo que o íon carbonato é uma base fraca que possui afinidade por prótons do HCl e articula com o nível representacional ao escrever as equações químicas referentes ao processo no estômago, porém o grupo não conclui a questão dizendo que íons bário são liberados pela dissolução do ácido carbônico no estômago. Isto demonstrou que o grupo se esforçou para explicar a nível teórico-conceitual, e não retomou a conclusão da questão, pois expressaram os íons bário na equação química: $\text{BaCO}_{3(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$.

G17: O Celobar é um medicamento que consiste em uma suspensão de sulfato de bário em água, usado para fins de contraste em exames radiológicos. O envenenamento foi causado pelos íons bário liberados na reação de carbonato de bário com o ácido clorídrico presente no estômago. Devido a seu baixíssimo K_{ps} o carbonato de bário é quase insolúvel em água, porém solúvel em ácido, diferente do sulfato de bário que também possui baixíssimo K_{ps} , praticamente insolúvel em água e insolúvel em ácido.

O grupo explicou o nível fenomenológico destacando que a causa do envenenamento foi devido à liberação de íons bário no meio ácido do estômago, e mobilizou seus conhecimentos no nível teórico-conceitual explicando a diferença de solubilidade do carbonato e sulfato de bário em meio ácido. No entanto, não expressou a fórmula molecular dos compostos e a equação química com o ácido (nível representacional) e não justificou a interação do carbonato de bário com o ácido clorídrico baseando-se na teoria ácido-base.

Observamos que para a questão 1 desta atividade todos os grupos que apresentaram respostas categorizadas como boas, apresentaram dificuldades nas explicações no nível teórico-conceitual que estão relacionadas à teoria ácido-base. Consideramos que por se tratar de uma atividade no início da disciplina exigiu dos estudantes esforço e uma habilidade cognitiva maior naquele momento.

A seguir a resposta considerada regular:

G15: É um contraste radiológico e consiste essencialmente em uma suspensão de sulfato de bário em água; b) Suspensão de sulfato de bário; c) Contraste radiológico; d) Possivelmente uma falha estequiométrica e processual na síntetização do sulfato de bário a partir do carbonato de bário e ácido sulfúrico.

Nesta resposta as explicações do grupo foram a nível fenomenológico, o grupo não conseguiu mobilizar seus conhecimentos com o nível teórico-conceitual (solubilidade e teoria ácido-base), nem com o nível representacional (equações químicas do processo no estômago).

Análise das respostas à questão 2)

Na questão 2, as respostas dos grupos de alunos foram categorizadas como: muito boas 9%; boas 17 %; regulares 39%, e não conseguiram responder a questão 35 %. A seguir dois exemplos de respostas consideradas muito boas.

G12: A estequiometria da reação nessa síntese ocorreria o seguinte processo:

Sendo que a estequiometria da mesma é de 1:1 (1 mol de reagente formando 1 mol de produto). O erro foi na relação mol/grama sendo que 1g de BaCO₃ não forma exatamente 1g de BaSO₄ o correto seria calcular a concentração g/mol para obter o valor real da síntese. Falta de teste e o controle de qualidade do produto

Não foi realizado o teste de pureza bem como a eficácia do medicamento, sendo que no produto final houve a presença de íons Ba²⁺ na forma de BaCO_{3(s)} devido ao microencapsulamento ocorrido o ácido sulfúrico reagiu na superfície do carbonato de bário criando uma película de sulfato de bário. Após processos de lavagem e filtração essa película foi rompida. Assim, ao ingerir carbonato de bário o mesmo reagiu com HCl do estômago, dissolvendo e liberando Ba²⁺ que é tóxico ao organismo.

G13: Na síntese os erros passíveis são: erro estequiométrico dos reagentes, negligências nas análises qualitativas e falta de conhecimento procedimental. As reações envolvidas na tentativa da síntese foram:

Mas, formou-se o encapsulamento do BaCO_3 pelo BaSO_4 , logo temos resíduos de BaCO_3 como produto final (indesejado) ocasionado uma 3ª reação:

Assim, os íons Ba^{+2} foram absorvidos pelo trato intestinal das vítimas. O rompimento desse encapsulamento foi devido ao procedimentos de purificação (lavagem, filtragem) que tornou acessível o contato do BaCO_3 com o ácido clorídrico de acordo com a reação (3).

Nestas respostas os grupos 12 e 13 conseguiram explicar as causas do problema relacionado ao medicamento no nível fenomenológico, por meio das informações que foram fornecidas no texto relacionadas à estequiometria e procedimentos de síntese do composto, assim articularam esta explicação no nível representacional escreveram a equação química do processo de síntese do medicamento: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{BaSO}_{4(s)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. No nível teórico-conceitual explicou o microencapsulamento do carbonato de bário, e novamente mobilizou seus conhecimentos com o nível representacional ao escrever a equação química explicou a liberação de íons bário no estômago: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

A seguir dois exemplos de respostas consideradas boas:

G2: Ao invés de importarem o BaSO_4 a empresa resolveu sintetizá-lo a partir da reação entre o carbonato de bário (BaCO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4): $\text{BaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{BaSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$. O problema é que sintetizando a partir desta reação com ácido sulfúrico, irá ocorrer a formação de BaSO_4 , porém independente da concentração ou quantidade de ácido, ocorrerá a formação de uma película de BaSO_4 que protege o BaCO_3 , ou seja, ocorrerá a formação de BaSO_4 , porém existirá uma quantidade de BaCO_3 . Conseqüentemente durante a preparação do medicamento a camada protetora de sulfato pode ter se rompido e ao ser ingerido o carbonato de bário entrou em contato com o ácido clorídrico do estômago e liberou íons Ba^{2+} que foram absorvidos pelo organismo, causando o envenenamento.

Nesta resposta G2 explicou o fenômeno, o erro no processo de produção do medicamento, por meio do microencapsulamento do carbonato de bário pelo sulfato de bário, nível teórico-conceitual. Porém o grupo não destacou erro na estequiometria do processo. Articularam como o nível representacional ao escrever a equação química do processo que ocorreu na reação de síntese do medicamento.

G6: Durante a produção de BaSO_4 a partir de BaCO_3 ocorreu um encapsulamento de BaCO_3 e apenas a superfície foi transformada em BaSO_4 ,

o que possibilitou a dissolução de BaCO_3 no estômago. A liberação deste lote poderia ter sido evitada com um simples teste de identificação de íons Ba^{2+} em solução.

Este grupo também forneceu uma explicação no nível teórico-conceitual, referindo-se ao microencapsulamento. Articulou o nível fenomenológico em parte com o teórico-conceitual quando sugere que para liberar o lote seja feito um teste para a identificação de íons bário em solução, contudo não explicita o procedimento desta análise, que envolve o tratamento do medicamento a ser liberado com ácido e análise do íon Ba^{2+} liberado. Não expressou a equação química do processo de síntese do medicamento, nem se referiu à estequiometria.

A seguir são apresentados dois exemplos de respostas regulares:

G3: As causas podem ter sido: erro na pesagem, não exatidão na quantidade de ácido sulfúrico, o que causou um excesso de carbonato de bário. A não realização de um teste de identificação de íons bário, entre outros.

G17: Na síntese do sulfato de bário a partir do carbonato, é necessário utilizar ácido sulfúrico para reagir com o carbonato, formando BaSO_4 que ao ser ingerido não é absorvido. Ao sintetizar o BaSO_4 a partir BaCO_3 , testes para a presença do carbonato precisam ser feitos, eliminando todo o BaCO_3 .

Nestas respostas G3 e G17 fornecem explicações para os fenômenos, mas não mobilizaram seus conhecimentos nos níveis teórico-conceitual e representacional não expressaram a equação química do processo de síntese do medicamento.

Para o item 2 o alto índice de respostas regulares (39 %) e que não responderam (35 %), pode ser atribuído a vários fatores tais como: não terem realizado uma leitura atenta do final do artigo previamente, este fato poderia ser superado com uma melhor mediação pedagógica; o enfoque do tema tratado, não fazia parte do contexto da disciplina até aquele momento (processo de produção industrial, termo microencapsulamento, controle de qualidade) e não tinha relação direta com as aulas teóricas e experimentais vivenciadas na disciplina.

3º momento (30 minutos): Na aula seguinte, o assunto foi retomado pela docente e o *feedback* realizado com a devolução das questões corrigidas aos grupos. A seguir alguns turnos das discussões que surgiram.

(1) P: Eu gostaria de deixar clara a justificativa de porque o ácido clorídrico dissolve o carbonato de bário e não dissolve o sulfato de bário. (Escreveu no quadro as fórmulas moleculares BaCO_3 e BaSO_4).

(2) A1: Professora tem relação com o hidrogênio, ele ter afinidade por carbonato?

(3) P: Sim. Mas vocês poderiam perguntar e o K_{ps} ?

(4) P: Se eu tenho carbonato de bário em água pura, eu tenho este equilíbrio: $\text{BaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$, olhem a seta de equilíbrio.

(5) P: Se eu tenho sulfato de bário em água pura, tenho este equilíbrio: $\text{BaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$.

(6) P: Em equilíbrio, então eles não dissolvem por causa do K_{ps} . O K_{ps} do carbonato de bário $2,6 \times 10^{-9}$ e do sulfato de bário é $1,08 \times 10^{-10}$. Então quando não tem ácido é isso aí.

(7) P: Quando não tem ácido o sulfato de bário é menos solúvel.

(8) P: Esse sulfato de bário contaminado com carbonato de bário é esse o problema. No caso esse carbonato de bário foi dissolvido no estômago, e qual é o elemento tóxico?

(9) Alunos: O bário.

(10) P: O íon bário é tóxico.

(11) P: Então como é que eu sei que dissolve? Pelo K_{ps} eu não consigo saber. O que vocês verificaram?

(12) A1: A afinidade do íon hidrogênio pelo carbonato.

(13) P: Tem a ver com essa afinidade?

(14) A2: Tem.

(15) P: Como é que você verifica isso?

(16) A2: Pela constante ácida do carbonato?

(18) P: Pela constante do íon carbonato.

(19) P: Eu falei para vocês, olhem a hidrólise do carbonato também, mas pode ser pela constante de ionização do bicarbonato ou do monohidrogenosulfato, ambos podem servir.

(20) P: E como é que o carbonato reage com a água?

(21) P: Carbonato mais água, formando bicarbonato e OH^- na tabela a equação escrita é essa aqui: $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{2-}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$. Vejam que esta é uma equação de hidrólise, esta é uma equação que acontece se eu colocar o carbonato puro em água.

(22) P: Essa não é uma reação que aconteceu no processo do caso Celobar, eu estou só verificando.

(23) P: Como é que eu escrevo a equação de dissolução do carbonato de bário com o ácido clorídrico?

(24) P: Carbonato de bário mais H^+ , cloreto é espectador, como a quantidade de ácido clorídrico do estômago é grande, vai formar o quê? Vai formar CO_2

mais água. (Escreveu no quadro: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$)

(25) P: O sistema é aberto CO_2 vai sair.

(26) P: Vocês podem escrever por etapas não está errado, um H^+ formando bicarbonato e depois o bicarbonato mais H^+ formando ácido carbônico. Como eu sei que a quantidade de ácido foi grande formou CO_2 e água, então eu posso expressar dessa forma.

(27) P: Observem que essa flecha não é reversível. (Se referiu a flecha da equação: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$).

(28) P: Seria reversível se o sistema fosse fechado.

(29) P: Como a gente sabe que dissolve ou não, deve consultar a tabela e verificar.

(30) P: Vamos pensar em outro sistema ao invés de ser carbonato de bário, eu vou colocar carbonato de estrôncio e sulfato de estrôncio. Escreveu as equações: $\text{SrCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ $K_{ps} = 5,6 \times 10^{-10}$

$\text{SrSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ $K_{ps} = 3,4 \times 10^{-7}$

(31) P: São do mesmo grupo cálcio, bário e estrôncio, metais alcalinos terrosos. Então formam íons estrôncio em equilíbrio. Os K_{ps} deles são diferentes, carbonato de estrôncio $5,6 \times 10^{-10}$ e sulfato de estrôncio $3,4 \times 10^{-7}$. Olhem a diferença.

(32) P: Assim vocês poderiam pensar que carbonato de estrôncio não vai dissolver, quem vai dissolver é o sulfato de estrôncio. Vocês poderiam pensar isso? Olhem o K_{ps} deles.

(33) P: O que vocês acham que aconteceria?

(34) A3: Dessa vez eu acho que o sulfato dissolveria.

(35) A4: O K_{ps} do sulfato de estrôncio é baixo.

(36) P: Você está dizendo que o K_{ps} do sulfato de estrôncio $3,4 \times 10^{-7}$ é mais baixo?

(37) P: Se eu colocar em água pura a solubilidade do sulfato de estrôncio é maior, mas continua sendo baixa como você disse. Então em água pura ele não dissolve.

(38) P: Mas e se eu colocar ácido clorídrico?

(39) Alunos: Dissolve.

(40) P: Quem é que dissolve?

(41) A4: O carbonato.

(42) P: O carbonato de estrôncio.

(43) P: Isso é para vocês verem que o K_{ps} não determina a solubilidade em ácido. Tem um equilíbrio paralelo que vai predominar.

(44) A5: Como eu posso fazer uma análise de quando começa a dissolver em água a partir do K_{ps} ? Quando é que já é o suficiente para dissolver em água?

(45) P: Não existe um número, é porque existe o K_{ps} *versus* a constante de ionização, então é um equilíbrio, e muitas vezes a forma cristalina de alguns

sais apesar do K_{ps} ter um determinado valor, ele é mais difícil de dissolver, por isso que a química é experimental, porque muitas vezes a gente faz um experimento e dissolve, e depois nós vamos ver porque dissolve. No caso do carbonato nós temos que saber que dissolve, o sistema carbonato na natureza é muito importante porque têm muitos minérios formados de carbonato, o equilíbrio ácido-base do carbonato está presente em muitos lugares, no ar CO_2 .

(47) P: Voltando a questão de como dissolve. Aqui nessa equação: $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{Ba}^{2+}_{(aq)}$, eu disse diretamente como dissolve dessa forma.

(48) Professora escreveu e disse:

$\text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$, essa é uma reação de neutralização

$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)}$ e essa reação vai estar em equilíbrio.

(49) P: Mas eu posso dizer que o ácido carbônico aquoso está em equilíbrio com o ar atmosférico formando CO_2 mais água. (Escreveu a equação: $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$).

(50) P: A solubilidade do CO_2 do ar em água é pequena, e o pH fica entre 5 e 6 devido ao ácido carbônico, por isso que água pura não tem o pH 7, quando ela está em equilíbrio com o ar atmosférico, mas se eu fechar o sistema eu posso manter o pH baixo, se eu aprisionar o CO_2 , um refrigerante com CO_2 aprisionado está em equilíbrio, você não vê a bolha, mas se abrir ela sai (evolui).

Dos turnos 1 ao 50 as explicações da professora foram construídas no sentido de os alunos compreenderem a solubilidade do carbonato e sulfato de bário em meio ácido, assim podemos perceber a interação da professora com os alunos nos três níveis do conhecimento químico, por exemplo nos turnos 47 ao 50 a professora explicou o nível fenomenológico recorrendo ao nível teórico-conceitual que é a dissolução do carbonato de bário em meio ácido, e forneceu exemplos aos estudantes no nível fenomenológico quando citou o gás carbônico do ar atmosférico e no refrigerante. E também nos turnos de 30 ao 43 a professora forneceu dois exemplos de compostos químicos diferentes do contexto do artigo, mas cujo íon metálico pertence ao mesmo grupo: carbonato de estrôncio e sulfato de estrôncio para explicar que o valor do K_{ps} não determina a solubilidade em meio ácido. Nesse sentido retomamos as considerações de Vigotski e podemos dizer que os conceitos são construções culturais, internalizadas pelos indivíduos no decorrer de seu desenvolvimento, na construção do conhecimento químico. A professora vai partilhando significados com os alunos, onde um conceito científico é mediado por outro conceito possibilitando as generalizações.

3.3 Atividade C - Sistema tampão

Esta atividade permitiu aos estudantes a compreensão dos conteúdos químicos deste tópico: equilíbrio ácido-base de Bronsted e Lowry, cálculos de concentração, pH e a expressão da constante de equilíbrio.

No **1º momento** dessa atividade - **Uma semana antes do 2º momento**: Foram disponibilizadas aos estudantes pelo site da faculdade, portal do aluno, as seguintes tarefas:

Leia o artigo de: FIORUCCI, A. R; SOARES, M. H. F. B; CAVALHEIRO, E. T. G. “O conceito de solução tampão. Química Nova na Escola, v.13, p.18, 2001 (Anexo G), e prepare uma síntese de uma folha no máximo sobre:

- 1 – A importância do conceito de solução tampão, explicado por meio de exemplos nos sistemas biológicos, biogeoquímicos e na indústria de alimentos.
 - 2 – Fatores que determinam o pH de uma solução tampão e a capacidade tampão no contexto das aplicações mencionadas.
-

Em sala de aula (**2º momento – 40 minutos**): A professora apresentou os princípios do sistema tampão e fez uma discussão com os alunos sobre os conceitos envolvidos e suas aplicações no artigo disponibilizado, retomando a leitura e respostas às questões atribuídas como tarefa no 1º momento. A seguir, alguns turnos dos diálogos que se seguiram:

(1) P: No sistema biológico o que é que vocês entenderam que tampona? Qual é o sistema que tampona o pH do sangue por exemplo?

(2) Alunos: Bicarbonato.

(3) P: Então eu vou apresentar aqui esse sistema (Representou por meio do slide as equações químicas do ácido carbônico em água: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ e a constante de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$$

E do bicarbonato em água: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11}$$

(4) P: Nós estamos colocando agora a importância do conceito de tampão nos sistemas, no sangue. Alguém pode escrever no quadro qual é sistema do sangue? Tampão do sangue, a equação de equilíbrio do sangue.

(5) A2 escreveu no quadro: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (Sempre olhando o slide).

(6) P: Quando esse sistema $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ é tampão?

(7) P: Quando contém o quê? Nós definimos anteriormente o que é tampão.

(8) Todos os alunos conversaram, mas não responderam.

(9) P: Você tem um ácido fraco e o que? (Disse tentando ajudar os alunos a responderem)

(10) A3: Uma base fraca.

(11) P: Um ácido fraco e uma base fraca?

(12) P: Olhando no quadro quem é o ácido fraco e a base fraca, nesta equação que você escreveu? (Disse para a aluna que escreveu no quadro a equação: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$)

(13) A2: O ácido conjugado é HCO_3^- e o ácido H_2CO_3 .

(14) P: Ácido fraco é o ácido carbônico H_2CO_3 e bicarbonato é a base conjugada. (Falou corrigindo A2)

(15) P: Escreve você agora, a expressão de equilíbrio, da constante do ácido. (Disse ao A3).

(16) P: Agora escrevam a expressão da constante de equilíbrio do ácido.

(17) A3 escreveu no quadro:

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$$

(18) P: Se eu colocar mais OH^- neste sistema o que acontece com ele? (Se referindo ao sistema: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ escrito no quadro)

(19) A4: Ele desloca para o lado esquerdo.

(20) P: Desloca para o lado esquerdo significa o quê?

(21) A4: Ele vai reagir com hidrônio e formar mais ácido carbônico.

(22) P: E aí vai ficar assim?

(23) A1: Vai restabelecer o equilíbrio.

(24) P: Eu coloquei OH^- ele consumiu o H^+ , ele disse que vai deslocar o sistema para formar mais ácido carbônico. E termina aí?

(Se referindo ao sistema: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ escrito no quadro)

(25) A1: Falta formar o equilíbrio.

(26) P: Alguém falou restabelece o equilíbrio, o equilíbrio se restabelece neste momento?

(27) P: Restabelece como?

(28) A2: A razão entre os dois é a mesma.

(29) A2: Então diminui a concentração, aí ele desloca para a direita, por que está diminuindo a concentração.

(30) P: OH^- reagiu com H_3O^+ , nesse momento o que acontece com o sistema? Alguém disse que forma H_2CO_3 , não é verdade.

(Se referindo ao sistema: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ escrito no quadro)

(31) A3: Aumenta a quantidade de bicarbonato.

(32) P: Se eu coloquei OH^- retirei H_3O^+ do sistema eu perturbei o valor da constante de equilíbrio, rapidamente o sistema se restabelece ionizando o ácido carbônico obedecendo o valor da constante.

(33) A2: Eu não entendi. Eu adiciono OH^- e este reagirá com quem?

(34) P: Se eu disser que este OH^- reagiu com ácido carbônico conceitualmente está certo, porque OH^- reage com H^+ e rapidamente ele vai ionizar.

(35) P: Alguém pode dizer funciona porque ele tem um ácido de reserva, e este ácido de reserva é o ácido carbônico.

(36) A2: Porque para mim seria assim, adiciona o OH^- , este OH^- vai consumir o ácido carbônico e isso vai deslocar, no sentido de formar esse

ácido que foi consumido, deslocando para esquerda. (Apontou olhando para a equação do quadro: $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$).

(37) P: A solução tampão não é assim, se você disser desloca para direita ou para esquerda isso é muito relativo.

(38) P: Agora se eu digo que OH^- reagiu com ácido carbônico, eu aceito a sua explicação.

(39) A2: Isso vai consumir, e deslocar para suprir esse ácido que foi consumido, para manter o equilíbrio.

(40) P: Por isso que eu estou dizendo que se você compreendeu como é que atuou para tamponar, ou seja, manter o pH constante está certo.

(Apontou olhando para a equação do quadro: $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$).

(41) P: Se você me explicar dessa forma, que está explicando, o OH^- reage com ácido carbônico e diminuiu a concentração de ácido carbônico, teoricamente esse sistema vai reagir com mais H_3O^+ de tal forma a formar mais ácido carbônico. Não está errada a explicação, se você escrever a equação de equilíbrio e disser o que acontece com o sistema, está certo.

(42) P: Nesse caso é um ácido de reserva.

(43) A2: Professora, mas se você interpretar desse jeito não vai mudar o valor da constante?

(44) P: Não, porque sempre vai acontecer da constante ser obedecida.

(45) P: Então se ela disse que OH^- reagiu com H_3O^+ este irá rapidamente se associar ao bicarbonato para formar mais ácido carbônico e a relação obedece o valor do K_a (Mostrando a expressão da constante de equilíbrio)

$$K_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$$

(46) P: Vocês viram no artigo como calcular o pH do sangue?

Professora apresentou um slide com o sistema tampão H_2CO_3/HCO_3^- e disse:

(47) P: Vocês podem calcular o H^+ desse sistema deduzindo da equação de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 4,2 \times 10^{-7} \quad [H_3O^+] = K_a \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

(48) P: Ácido carbônico sobre bicarbonato multiplicado pela constante.

(49) P: Se a relação ácido fraco e base fraca fosse um, ou seja o pH desse tampão seria igual ao $pK_a = 6,38$

(50) P: No sangue a $K_{a1} = 7,94 \times 10^{-7}$ a $37^\circ C$, a concentração de ácido carbônico é $0,0012 \text{ mol.L}^{-1}$ e a concentração de bicarbonato é $0,024 \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 7,4$. (Estas informações estavam escritas no slide)

(51) P: Vejam que a quantidade de bicarbonato é maior do que a de ácido carbônico.

Os turnos de 1 ao 51 evidenciam a importância da professora formular perguntas e discutir dirigindo o pensamento de seus alunos para a construção do que ela pretendia ensinar que neste caso é a construção de conceitos químicos sobre o sistema tampão, nesse processo a professora estabelece uma confrontação entre ela e seus alunos como pode ser observado nos turnos 1, 4, 6, 7, 9, 11, 18, 20, 22, 24, 26, 27 e 30. Em seus questionamentos a professora demonstra que tenta direcionar o pensamento deles. E esta orientação estimula um jogo

dialógico em que há confrontação de vozes historicamente definidas (FONTANA, 2005). Ou seja, na sua função docente ela atribui novos significados, explica e sistematiza conceitos químicos.

Essa ação da professora é significativa, pois representa o fato de que [...] “os conceitos não são analisados como categorias intrínsecas da mente, nem como reflexo da experiência individual, mas sim como produtos históricos e significantes da atividade mental mobilizada a serviço da comunicação, do conhecimento e da resolução de problemas” (FONTANA, 2005, p. 13). Dessa forma, nos turnos 20, 22, 24 e 37 ela questiona a simples explicação do aluno de pensar que a adição do reagente OH^- ao no sistema tampão $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ irá fazer com que este desloque para a esquerda, sem explicitar o que significa o termo deslocar em um sistema tampão. Logo, nos turnos 30, 37 e 45 a professora direciona suas explicações para que os alunos compreendam que quando se adiciona OH^- ao sistema tampão: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ocorre uma interação ácido-base, na realidade não há deslocamento para esquerda ou para a direita, pois o equilíbrio químico é dinâmico.

Nesse sentido, entendemos que os conceitos científicos no contexto da sala de aula são apropriados e reelaborados na interação professor-aluno pela mediação pedagógica, a professora corrige a linguagem do aluno turnos 14 e 30, no turno 14 ela sistematiza os conceitos de equilíbrio químico ácido-base, nos turnos (32) e (45) a constante de equilíbrio, o pH do sistema tampão no turno (40), assim a professora estabelece interlocuções que possibilitam aos alunos o compartilhamento de significados conceituais adequados.

No turno 3 a professora escreve as equações de equilíbrio e a expressão da constante de equilíbrio do ácido e no turno 12 questiona os estudantes sobre o ácido e a base fraca no sistema: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$) e isto evidencia as mediações da professora no sentido de elaborar um conceito por meio de outro, ao falar sobre o equilíbrio ácido-base e a constante de equilíbrio, ao enfatizar que no sistema tampão o pH é mantido constante (40) e que neste processo a constante de equilíbrio é obedecida e esta idéia fica sistematizada nos turnos 41 e 45. Promovendo assim, a elaboração de conceitos cada vez mais generalizantes e abstratos, pela interpretação teórico-conceitual das equações químicas representadas e pelo fenômeno discutido que é o sistema tampão do sangue.

Assim podemos destacar que neste 2º momento os três níveis do conhecimento químico foram articulados, conforme (quadro 2). Na mediação pedagógica foi explicado como o pH do sistema tampão no sangue é mantido constante. A compreensão da expressão

da equação de equilíbrio e a sua relação com a constante de equilíbrio é fundamental para se explicar como o sistema tampão funciona. Além disso, a teoria ácido-base de Bronsted e Lowry, explica o papel do ácido fraco, H_2CO_3 (ácido reserva) que reage com a base OH^- doando próton, formando HCO_3^- e da base fraca HCO_3^- (base reserva) que reage com o ácido H^+ , recebendo próton, formando H_2CO_3 . Nesse processo a professora explicou o funcionamento do tampão no sistema $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$:

P: Quando se adiciona H^+ , este reage imediatamente com HCO_3^- (**base reserva**) perturba momentaneamente o equilíbrio. H_2CO_3 formado se ioniza, repõe HCO_3^- consumido e o equilíbrio se restabelece, satisfazendo o valor de K_a .

P: Quando se adiciona OH^- , este reage com H_2CO_3 (**ácido reserva**), perturba momentaneamente o equilíbrio, liberando HCO_3^- . HCO_3^- sofre hidrólise, repõe o H_2CO_3 consumido e o equilíbrio se restabelece, satisfazendo o valor de K_b .

Quadro 2: Articulação dos três níveis do conhecimento químico.

Fenomenológico	Representacional	Teórico-conceitual
Sangue (contexto relatado no artigo)	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ $K_b = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = 2,4 \times 10^{-8}$ <p>pH</p>	Sistema tampão; Equilíbrio químico em solução aquosa; Constantes de equilíbrio de ácidos e bases fracas; Teoria ácido-base de Bronsted e Lowry

Fonte: Elaborado pela doutoranda.

Diante dessa interação aluno-professor na construção dos significados científicos, nós retomamos as palavras de Vigotski (1989) ao afirmar que a linguagem científica tem características próprias que são diferentes da linguagem comum, estas características são estabelecidas sócio-historicamente no processo de desenvolvimento das ciências. E nesse processo é a escola que possibilita a aprendizagem da linguagem e do vocabulário das disciplinas escolares baseadas nos conhecimentos científicos.

Depois da discussão (**3º momento – 60 minutos**) em sala de aula os alunos foram organizados, totalizando 8 grupos de estudantes, cada grupo recebeu uma folha com a questão

abaixo, adaptada da original que consta no artigo de Bertotti (2011). Esta questão exigiu dos estudantes conceitos químicos mais abstratos. Ao final da aula as respostas foram entregues para correção.

Uma reação enzimática foi conduzida em tampão $\text{HTris}^+/\text{Tris}$ (200 mL), onde Tris corresponde à base fraca tris(hidroximetil)aminometano e HTris^+ é o ácido fraco ($\text{pK}_a = 8,1$). O pH da solução no início da reação era 7,8. Como resultado dessa reação, 0,0010 mols de H^+ foram produzidos. Sabendo que a quantidade total de Tris em solução ($\text{Tris} + \text{HTris}^+$) corresponde a 0,12 mols, calcule:

- A composição do tampão no início da reação (concentrações de Tris e HTris^+).
- O pH após o término da reação.
- O pH após o término da reação, caso a solução não estivesse tamponada (sem Tris e HTris^+).
- Explique o resultado obtido em b) utilizando a equação de equilíbrio e a expressão da constante de ionização do ácido fraco ou da base fraca e a teoria ácido base de Bronsted e Lowry.

Diálogos durante a resolução dos itens: a e b

(1) A1: Qual a composição do tampão no início da reação, concentração de Tris e HTris . (Ficou pensando).

(2) A1: Gente pensa comigo aqui. Nós temos que partir de alguma coisa assim: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, vocês lembram? Formando NH_4^+ . (Falou e escreveu na folha o exemplo citado.)

(3) A2: Não, isso aí é a neutralização, aqui não é. Aqui é um tampão. (Indicou a reação $\text{HTris}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Tris}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$)

(4) A1: Então, aqui é $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ você tinha que ter um excesso de amônia NH_3 , para estabelecer o equilíbrio com o NH_4^+ .

(5) A1: Aí depois esse NH_3 vai vir em excesso e reagir com a água como a gente fazia, e formava NH_4^+ e OH^- . Certo? (Disse e escreveu $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$).

(6) A1: Porque você lembra aquele negócio de início e fim que nós tínhamos que fazer. Estou pensando no equilíbrio químico.

Nos turnos de 1 ao 6, o grupo demonstrou a mobilização nos três níveis do conhecimento químico para entender o sistema tampão da questão proposta. Assim os estudantes resgataram o conhecimento adquirido na experiência vivenciada no laboratório quando fizeram as separações analíticas dos grupos I, II e III. Para separar, por exemplo, os cátions do grupo III (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}) dos cátions do grupo II (Mg^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+}), realizaram na prática a produção do íon amônio por meio da reação do ácido clorídrico com amônia, e obtendo o tampão com excesso de amônia. As separações químicas observadas no nível fenomenológico foram explicadas por meio do tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ articulando seus conhecimentos no nível representacional e teórico-conceitual. Os estudantes estão tentando transpor o conhecimento adquirido anteriormente para um exemplo menos familiar, promovendo a elaboração de conceitos generalizantes e abstratos pela interpretação teórico-conceitual do fenômeno.

(7) A2: É só substituir aqui na expressão

$$[\text{HTris}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a}$$

(8) A2: Não esquecer que é ao quadrado.

(9) M: Porque você está colocando ao quadrado?

(10) Aluna3: Porque é uma coisa que é igual, e vezes ela mesma.

(11) A2: Então no equilíbrio vai ser K_a igual ao produto sobre o reagente, o Tris vezes o hidrônio sobre o HTris^+ . (Escreveu:

$$K_a = \frac{[\text{Tris}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HTris}^+]}$$

(12) A2: Se eu considere lá no início que Tris é igual ao hidrônio, posso falar que isso é igual a hidrônio ao quadrado. (Se referiu a expressão:

$$[\text{HTris}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a}$$

(13) M: É um sistema tampão. Onde você está querendo chegar?

(14) A2: Estou querendo chegar na concentração de HTris^+ .

(15) M: Vocês podem fazer essas considerações quando vocês não tem valores, mas neste caso vocês tem. Qual é o pH inicial que foi fornecido no enunciado da questão?

(16) A1: Se você tem o pH inicial você tem a concentração de H^+ .

(17) A2: E daí?

(18) A1: Você não vai considerar Tris igual H_3O^+ .

(19) A2: É mesmo.

Prosseguindo, dos turnos 7 ao 19 os alunos discutem como fazer o cálculo das concentrações, notamos que o aluno diz que a concentração de Tris é igual a concentração de H_3O^+ , neste caso ele retoma seus conhecimentos de cálculos que realizou em etapas anteriores quando se tratava de uma solução de ácido fraco do tipo HA. Os alunos escreveram a equação de equilíbrio e a expressão da constante de equilíbrio (nível representacional), mas, demonstraram dificuldade em distinguir um sistema tampão de uma solução de ácido fraco (nível teórico-conceitual). Neste caso com a interferência do monitor os alunos conseguiram perceber que estavam pensando de forma equivocada. Neste ponto é fundamental o estudante compreender que um sistema tampão deve ser constituído de uma concentração significativa de ácido fraco (no caso HTris^+), e de base fraca (no caso Tris). Esta base fraca não poderia ser originada da simples ionização do ácido fraco. Por exemplo, no laboratório os estudantes viram na preparação do tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, que a amônia era adicionada em excesso.

(20) A1: Eu posso colocar a base conjugada em cima. (Se referiu à organização da equação:

$$K_s = \frac{[\text{Tris}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HTris}^+]} = 7,94 \times 10^{-9}$$

(21) M: Trabalhem por meio da equação que vocês escreveram. (Se referiu a equação:

$$K_s = \frac{[\text{Tris}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HTris}^+]} = 7,94 \times 10^{-9}$$

(22) A2 escreveu as duas equações:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{HTris}^+]}{[\text{Tris}]} \quad K_s = \frac{[\text{Tris}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HTris}^+]} = 7,94 \times 10^{-9}$$

(23) Em seguida A2 escreveu: $\frac{1,58 \times 10^{-8}}{7,94 \times 10^{-9}} = \frac{[\text{HTris}^+]}{[\text{Tris}]}$ dando

$$1,98 = \frac{[\text{HTris}^+]}{[\text{Tris}]}$$

(24) A2: Logo eu substituo isso aqui $[\text{Tris}] = 1,98 [\text{HTris}^+]$ e resolvo a questão.

(25) M: Você dividiu o contrário, isola H_3O^+ e deixa Tris sobre HTris^+ .

(26) A2 escreveu e disse: $\frac{7,94 \times 10^{-9}}{1,58 \times 10^{-8}} = \frac{[Tris]}{[HTris^+]}$; $0,50 = \frac{[Tris]}{[HTris^+]}$

(27) A2: Agora eu falo que a concentração de Tris é igual a 0,50 multiplicado pela concentração de $HTris^+$. (Escreveu: $[Tris] = 0,50 [HTris^+]$)

(28) A1: Você tem que a quantidade de Tris e o volume. (Se referiu a informação do enunciado a quantidade de Tris em solução ($Tris + HTris^+$) corresponde a 0,12 mols.

(29) M: Em mols? Quando está em equilíbrio se trabalha com qual unidade?

(30) A2: mol L^{-1} .

(31) A1: Tem que aplicar Hasselbach ai? Está certo? (se referiu a equação que A2 tinha escrito: $0,50 = \frac{[Tris]}{[HTris^+]}$)

(32) A3: Se a concentração de um fosse igual a do outro ai ficava fácil.

(33) A3: pH é igual a pKa mais log de Tris sobre $HTris^+$. (Se referiu a equação de Henderson Hasselbach.

(34) M: Calculem primeiro as concentrações.

(35) A2: É como se eu calculasse a concentração analítica de ácido acético e acetato, e o que seria a concentração analítica 0,10 por exemplo. E substitui aqui no sistema, tem que achar a concentração analítica. Como uma questão parecida que fizemos na monitoria.

(36) A2: Olha a concentração de equilíbrio é igual a 0,6 mol por litro, que é a mesma coisa da concentração analítica. (Se referiu a informação do enunciado a quantidade de Tris em solução ($Tris + HTris^+$) corresponde a 0,12 mols.

(37) A2 escreveu:

$$0,12 \text{ — } 200 \text{ mL}$$

$$C \text{ — } 1000 \text{ mL} \quad C = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$$

(38) A2: Por que eu tenho 0,12 mols em 200 ml

(39) A2: A concentração do $HTris^+$ eu achei $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e a de Tris $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Estão certas? (A2 fez os cálculos e conseguiu a resposta certa).

(40) A2 escreveu:

$$[HTris^+] + [Tris] = 0,60 \text{ mol L}^{-1} \text{ (eq.2)}$$

$$[Tris] = 0,50 [HTris^+] \text{ (eq.1)}$$

Substituindo na (eq.2) a (eq.1)

$$([HTris^+] + 0,50 [HTris^+]) = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1,50 [HTris^+] = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[HTris^+] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$([HTris^+] + [HTris^+]) = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$(HTris^+ + 0,4) = 0,60 \text{ mols}$$

$$[Tris] = 0,6 - 0,4 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Tris] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

Podemos observar que dos turnos 20 ao 40 os alunos atuam no nível representacional ao escreverem a equação de equilíbrio para o sistema $\text{HTris}^+/\text{Tris}$. Destacamos que no turno 22 o aluno escreveu a equação de Henderson-Hasselbach e a expressão da constante de equilíbrio, nível representacional, para calcular a concentração do ácido e da base, porém nos turnos 23 e 24 o aluno demonstrou que ao utilizar a equação de Henderson-Hasselbach, ele errou o cálculo, e foi necessária a intervenção do monitor para direcionar o aluno ao cálculo por meio da expressão da constante de equilíbrio.

A equação de Henderson-Hasselbach é genericamente representada como:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (\text{eq. 29})$$

é utilizada por exemplo, na área da Bioquímica e apresenta as concentrações diretamente na forma logarítmica para facilitar os cálculos de pH no contexto das aplicações. Dessa forma, é também apresentada nos livros quando abordam sistema tampão. Porém, em nosso contexto consideramos que a utilização desta equação pode ser um obstáculo epistemológico substancialista, pois impede o estudante de compreender o significado do pH em relação à expressão da constante de equilíbrio e relacionar com a concentração de íons hidrogênio. Assim, dificulta a dedução da equação e do cálculo da concentração de íons hidrogênio por meio da expressão da constante de equilíbrio e depois calcular o pH, o estudante omite a equação de equilíbrio e não consegue compreender o equilíbrio químico. Este equívoco também é relatado no artigo de Orgil e Sutherland (2008). No entanto, é necessário deixar claro que a equação de Henderson-Hasselbach deve ser apresentada ao estudante ao final do ensino deste tema tendo em vista as vantagens do uso da forma logarítmica para concentrações menores.

A respeito da representação por meio de equações, no turno 20 aluno escreveu a expressão da constante de equilíbrio e no turno 22 a equação de Henderson-Hasselbach e a expressão da constante de equilíbrio, sendo essencial a mediação do monitor como podemos observar nos turnos 21, 25, 29 e 34 para direcionar o estudante à expressão, conceitos e cálculos adequados para este problema, ao ir significando a representação o monitor possibilita a sistematização do conceito por meio da linguagem química. Assim, esta se torna um signo mediador que vai orientar o pensamento do estudante, depois um signo deste conceito (MACHADO, 2000). Como defende Vigotski (1991), na formação de conceitos o

signo mediador é a palavra, a qual tem, em princípio, a função de meio na formação de um conceito, e posteriormente, torna-se o seu símbolo.

A seguir é apresentado um exemplo do cálculo feito pelos estudantes em resposta ao item “b”, quando se considera o efeito dos íons H^+ (produzidos durante a reação enzimática, 0,0010 mols de H^+). Foi convertido para concentração em $mol\ L^{-1}$. no caso $[H^+] = 5,0 \times 10^{-3} mol\ L^{-1}$

Mesmo tendo em mente a equação de Henderson-Hasselbach, todos os grupos realizaram os cálculos de pH baseando-se na expressão da constante ionização do ácido refletindo a forma como foram orientados. No exemplo apresentado, o estudante demonstra que o pH não variou com o acréscimo de ácido.

Discussão referente ao item “d”: porque o pH calculado no item “b” não varia

(44) M: O que acontecerá com este sistema tampão se algum ácido for adicionado? (Indicou a reação $HTris^+_{(aq)} \rightleftharpoons Tris_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$).

(45) Alunos: Desloca para a esquerda.

(46) A2: É por causa do equilíbrio, do deslocamento de equilíbrio não é?

(47) A2: O equilíbrio $HTris^+_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + Tris_{(aq)}$ vai ser deslocado para o lado direito o lado do produto, por que está formando produto e consumindo reagente.

(48) A2: O H^+ ao reagir com o Tris diminui a quantidade deste, pois favorece a formação de $HTris^+$ deslocando o equilíbrio.

(49) M: E a explicação baseada na teoria ácido-base de Bronsted e Lowry?

(50) M: Quem é a base fraca aí nesse tampão? (Indicou a reação: $HTris^+_{(aq)} \rightleftharpoons Tris_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$).

(51) A2: O Tris.

- (52) M: E a base fraca tem afinidade por quem?
- (53) A2: Por H^+ .
- (54) M: E qual foi a conclusão da letra “b”?
- (55) A1: Que o pH não muda.
- (56) M: Se vocês dizem que o equilíbrio desloca, mas então o que acontece para ele deslocar? Qual o sentido disso?
- (57) A1: As concentrações não mudam.
- (58) M: Há um restabelecimento no equilíbrio?
- (59) A2: Não, o equilíbrio desloca... (Ficou pensando)
- (60) M: Quem que se ioniza para restabelecer o equilíbrio?
- (61) A1: O $HTris^+$.
- (62) A1: Se ele se ioniza e o pH não vai mudar. (Se referiu ao $HTris^+$).
- (63) M: E porque ele se ioniza?
- (64) A1: Para voltar o equilíbrio.

Durante a resolução deste item (turnos 44 a 64) percebemos que os estudantes demonstraram um esforço para explicar o efeito da adição de um ácido no sistema tampão $HTris^+_{(aq)} \rightleftharpoons Tris_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$, e que o termo “deslocar” é recorrente e têm-se a impressão que tudo fica explicado com o termo. Dessa forma foi necessária a mediação, retomando os conteúdos da teoria ácido-base que pode ser observado nos turnos 49, 50, 52, 54, 56, 58, 60 e 63.

A explicação fornecida pelos estudantes de fato com relação ao uso do termo “deslocar para a direita ou para a esquerda” ao se referirem à adição de reagentes em uma reação em equilíbrio reproduz a forma como os estudantes aprenderam nos livros e em etapas anteriores dos estudos. Ao analisarmos alguns livros de ensino médio e superior dos autores (Fonseca, 2013; Santos e Mól, 2013; Peruzzo e Canto, 2003; Brown, Lemay e Bursten, 2005; Kotz, Treichel e Weaver 2009; Mahan, B. M, 2007; Skoog, et al., 2014) estes enfatizam o Princípio de Le Chatelier ao tratar de equilíbrio químico e a definição mais comum é: “Um sistema em equilíbrio ao sofrer uma perturbação, se deslocará no sentido que tende a anular ou minimizar a perturbação”, reforçando a idéia do “deslocamento”.

A seguir destacamos um exemplo apresentado no material didático para ensino médio, bem como as dificuldades que advém do exemplo apresentado para explicar o princípio de Le Chatelier. Fonseca (2013, p. 236) aplica o princípio explicando o efeito da adição de substâncias ou de íons a um sistema em equilíbrio. E assim diz: “[...] concluímos que o

$$2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

Amarelo Laranja

Se adicionarmos um ácido, como o clorídrico, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, a esse sistema, ele vai se ionizar formando íons hidrônio, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. O equilíbrio, então, vai se deslocar no sentido da reação direta, de modo que consuma o excesso de íons $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. [...] Se adicionarmos uma base como o hidróxido de sódio, $\text{NaOH}_{(\text{s})}$, a esse sistema, ela vai se dissociar formando íons hidróxido, $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Os íons hidróxido, $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, vão reagir com os íons hidrônio, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, do equilíbrio, formando água (neutralização). Dessa forma, o equilíbrio vai se deslocar no sentido inverso, de modo que reponha os íons hidrônio, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ consumidos (FONSECA, 2013, p. 234-235).

Nesse sentido Atkins e Jones (1997, p. 492) afirmam que “O princípio de Le Chatelier somente sugere um resultado, ele não fornece uma explicação ou leva a uma predição quantitativa”. Tyson, Treagust e Bucat (1999) afirmam que usar o princípio não impede que os estudantes obtenham a resposta correta, mas impossibilita sua chegada em uma explanação cientificamente aceitável para alguns fenômenos observados.

82

análise de livros texto do ensino médio e de Química Geral utilizados no primeiro ano dos cursos de Química, destacando que o princípio é em geral apresentado como uma suposição positivista, um princípio infalível sem limitações. Aponta problemas que surgiram na formulação tradicional do princípio de Le Chatelier, diz ainda que, muitas afirmações provenientes do princípio são de difícil compreensão e as palavras de caráter polissêmico. Desta forma, exemplifica que as palavras parecem ser expressas em um contexto físico (mecânico) em vez do químico, um exemplo disso é o termo “deslocar” o equilíbrio para a direita ou para a esquerda, quando este sofre uma perturbação. Assim, o uso deste termo se constitui num obstáculo verbal. O autor reforça a idéia de abandonar o uso de uma regra qualitativa, sugerindo que seja feita uma abordagem de ensino metodológico, representando uma sequência de tarefas que envolvam a expressão constante de equilíbrio químico.

Análise das respostas dos estudantes

Os itens (a); (b) e (c) da questão proposta exigiram que os estudantes realizassem cálculos e raciocinassem com os conceitos do equilíbrio químico, ácido-base de Bronsted e Lowry e estes foram respondidos corretamente. No entanto, o item (d) exigiu dos estudantes uma habilidade cognitiva maior, além dos conhecimentos no nível representacional, demandou uma articulação com o nível teórico-conceitual. A este item (d), 6 grupos de estudantes forneceram respostas completas e 2 grupos apresentaram resposta incompleta. A seguir apresentamos as respostas transcritas dos grupos ao item (d).

O resultado obtido em b (pH mantido em 7,8 é explicado da seguinte forma: o H^+ adicionado reagirá com TRis deslocando o equilíbrio momentaneamente. Este é restabelecido com a ionização do HTris^+ para que a constante seja mantida.

G2: O pH não foi alterado no final da reação pois temos um equilíbrio entre uma base fraca (Tris) e seu ácido conjugado (HTris^+):

$$\text{HTris}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Tris}_{(\text{aq})}$$

$$K_a = \frac{[H^+][Tris]}{[HTris^+]}$$

Quando adicionamos ácido, deslocamos o equilíbrio momentaneamente para a esquerda, pois está reagindo com Tris, em seguida o equilíbrio é restabelecido pois o $HTris^+$ volta a se ionizar, logo não há alteração do pH.

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][Tris]}{[HTris^+]}$$

Por Bronsted-Lowry a base Tris possui afinidade por próton (H^+) e quando é fornecido H^+ , este reage com Tris, fazendo o equilíbrio deslocar para a esquerda, protonando $HTris^+$, assim o equilíbrio é restabelecido a fim de satisfazer a constante de equilíbrio. Isso explica o fato de no item (b) o pH da solução após o fornecimento de H^+ não ter alterado muito, como $HTris^+/Tris$ é um tampão, este mantém o pH da amostra (solução tampão, uma ação reguladora de pH).

G4: Voltamos ao equilíbrio anteriormente mostrado, temos que:

A constante de ionização é dada por:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Tris]}{[HTris^+]}$$

Após o término da reação ocorreu a liberação de H_3O^+ , observando o equilíbrio, se ocorrer aumento da concentração de H_3O^+ ao meio reacional, é deslocado o equilíbrio no sentido dos reagentes, logo, o $HTris^+$ se ioniza novamente restabelecendo o equilíbrio, isso ocorre porque a constante de equilíbrio não pode variar. O $HTris^+$ é um ácido segundo Bronsted-Lowry, logo, sua ionização gera uma base conjugada (Tris), restabelecendo o equilíbrio, por isso pequenas adições de ácido ou base não alteram o pH da solução tampão.

$$K_a = \frac{[H^+][Tris]}{[HTris^+]} = 7,94 \times 10^{-9}$$

Na etapa b foi produzida uma concentração de H^+ , e esta reagiu com a base conjugada Tris deslocando o equilíbrio momentaneamente no sentido de formação do ácido conjugado $HTris^+$, e após certo tempo o equilíbrio se restabelece para manter o valor do pH. De acordo com a teoria Bronsted-Lowry, onde a base é receptora de prótons e o ácido é o doador de prótons.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Tris]}{[HTris^+]}$$

De acordo com o resultado obtido em (b), não há variação do pH, pois segundo Bronsted-Lowry a base age como receptora de prótons deslocando momentaneamente o equilíbrio para a esquerda (HTris^+), assim o ácido restabelece o equilíbrio se ionizando para repor a base constituindo o equilíbrio.

Nas respostas descritas acima os grupos 1 ao 6 escreveram a equação de equilíbrio e a expressão da constante de ionização do ácido fraco e explicaram o que acontece no equilíbrio químico por meio da teoria ácido-base. A palavra “deslocamento” de acordo com o Princípio de Le Chatelier apareceu em todas as respostas e neste contexto está adequada, pois os alunos conseguiram demonstrar que o termo “deslocamento” neste caso foi utilizado para explicar a interação do ácido com a base.

As respostas consideradas incompletas são apresentadas a seguir:

G7: O Tris, que tem afinidade pelo H^+ reage com este favorecendo a formação de HTris^+ , deslocando assim o equilíbrio para o produto o HTris^+ , no entanto sofre ionização favorecendo a formação de Tris e restabelecendo o equilíbrio o que justifica a não alteração de pH.

Nesta resposta G7 conseguiu responder utilizando a teoria ácido-base, porém não escreveram a equação de equilíbrio e a constante de ionização para justificar, o que tornou a resposta como incompleta.

G8: Como a reação enzimática foi feita em um sistema tampão e produziu 0,0010 mols de H^+ . Esta quantidade produzida reagiu com Tris, formando HTris^+ . Este, por sua vez se ionizou formando novamente Tris e HTris^+ , restabelecendo o equilíbrio, conforme reação abaixo:

$$\text{HTris}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Tris} + \text{H}^+$$
$$\text{Tris} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HTris}^+$$

A resposta de G8 foi considerada incompleta, pois os estudantes expressaram a equação de equilíbrio de forma incompleta, porque representou H^+ e não H_3O^+ , ou deveria ter omitido a água na equação. A segunda equação não faz sentido nesse contexto, uma vez que a primeira equação já representa o sistema tampão. Responderam corretamente que H^+ reagiu com Tris, contudo não explicaram porque esta reação ocorre e confundiram quando afirma que HTris^+ se ioniza “*formando novamente Tris e HTris^+* ”. E não fazem nenhuma relação com a constante de ionização do ácido fraco envolvido (K_a). Não concluem a resposta do item, afirmando que a concentração dos íons hidrogênio, $[\text{H}^+]$ e o pH permanecem constante. Este grupo não utilizou o termo “deslocamento” em sua resposta.

Com essa atividade foi possível identificar a compreensão que os estudantes possuíam previamente sobre equilíbrio químico e as mediações realizadas possibilitaram aos alunos compreenderem o papel da espécie Tris como base, e que o sistema tende ao restabelecimento do equilíbrio.

Por meio das análises realizadas neste trabalho podemos dizer que as mediações pedagógicas centraram-se na orientação da atenção do aluno por meio de perguntas; elaboração de um conceito por meio de outro conceito; sistematização do conceito por meio da linguagem química e a articulação dos três níveis do conhecimento químico. Ao defendermos estas mediações, salientamos que os conceitos científicos são considerados por Vigotski como uma forma superior de pensamento no qual a palavra é um meio para o desenvolvimento de operações intelectuais conscientes. Assim, seria difícil sistematizar os conceitos sem o uso da palavra como signo mediador. Segundo Vigotski (1993):

[...] o central neste processo é o uso funcional do signo ou palavra da como meio através do qual o adolescente domina e dirige suas próprias operações psíquicas, controlando o curso de sua atividade e orientando-a para resolver a tarefa que está posta (p. 132).

No **4º momento (30 min em sala de aula):** *Feedback* da produção na aula seguinte, com a entrega da questão corrigida aos estudantes.

Em 2016 a atividade sobre sistema tampão foi realizada com outra turma, seguindo a mesma seqüência de momentos. No entanto, foi elaborada a questão abaixo para a atividade em grupo na sala de aula, e para análise de dados selecionamos as respostas escritas.

Em um ensaio microbiológico para pesquisar o papel de um conservante alimentício que atua também como um tampão, o processo foi conduzido com o tampão ***HLat/Laf*** (200 mL), onde ***HLat*** corresponde ao ácido fraco, ácido lático (2-hidroxipropanóico $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$) e ***Laf*** é a base conjugada ($\text{pK}_a = 3,85$). O pH da solução tampão no início da reação é 3,7. Como resultado desse processo, 0,0010 mols de H foram produzidos. A quantidade total do tampão em solução (***HLat+Laf***) corresponde a 0,58 mols:

- a) Escrever a equação de equilíbrio e calcular a composição do tampão (concentrações de ***HLat*** e ***Laf***).

b) Calcular o pH após o término da reação. Explique o resultado obtido utilizando a equação de equilíbrio e a expressão da constante de ionização do ácido fraco ou da base fraca e a teoria ácido-base de Bronsted e Lowry.

c) O pH após o término da reação caso a solução não estivesse tamponada

(sem **HLat** e **Lat**).

*Questão adaptada de: BERTOTTI, M. Dificuldades conceituais no aprendizado de equilíbrios químicos envolvendo reações ácido-base. Química Nova, v. 34, n.10, 2011.

Participaram dessa atividade 13 grupos de alunos, destes 12 grupos conseguiram resolver os cálculos da questão. Ao item b) que exigiu dos grupos conhecimentos no nível teórico-conceitual, 7 grupos apresentaram respostas que foram categorizadas como completas; 5 grupos não conseguiram explicar o referido item e 1 grupo não respondeu à questão toda. A seguir apresentamos algumas respostas categorizadas completas ao item b):

$$\mathbf{G1:} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HLat}]}{[\text{Lat}^-]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Lat}^-]}{[\text{HLat}]}$$

$$1,4 \times 10^{-4} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{[1,195]}{[1,7]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,01 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = 3,7$$

Assim, tem-se uma base fraca senão um aceitador de prótons, no qual vai consumir o ácido formado. Nesse equilíbrio químico, temos um tampão, formado pelo ácido fraco e a sua base conjugada. O Lat⁻ está em excesso consumindo todo H⁺ produzido, para restabelecer essa perturbação o sistema tende a formar o HLat.

$$K_a = \frac{1,2[\text{H}^+]}{1,7} \quad 1,4 \times 10^{-4} \times \frac{1,7}{1,2} = [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 1,99 \times 10^{-4}; \text{pH} = -\log[\text{H}^+]; \text{pH} = 3,7$$

O pH não irá se alterar, não importa a quantidade de H⁺ adicionada, pois o H⁺ adicionado irá reagir com a base conjugada para formar o ácido (HLat),

este que irá se dissociar e manter o equilíbrio, formando a base conjugada (Lat⁻) que foi consumida.

G3: Pela constante de equilíbrio temos que:

$$K_a = \frac{[H^+][Lat^-]}{[HLat]}$$

$$\frac{K_a \cdot [HLat]}{[Lat^-]} = [H^+]$$

$$\frac{(1,41 \times 10^{-4}) \cdot (1,75)}{[1,15]} = [H^+]$$

$$[H^+] = 2,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Se } pH = -\log [H^+]; pH = -\log (2,14 \times 10^{-4}) = 3,66$$

Pela teoria de Bronsted-Lowry temos que a base é um receptor de prótons.

$$\text{G4: } [H^+] = \frac{0,0010 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

HLat	$\rightleftharpoons$	H ⁺	Lat
1,697		1,99 x 10 ⁻⁴	1,203
5 x 10 ⁻³		-	-5 x 10 ⁻³
1,702		x	1,198

$$K_a = \frac{[H^+][Lat^-]}{[HLat]} = 1,4 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HLat]}{[Lat^-]}$$

$$[H^+] = 1,4 \times 10^{-4} \frac{[1,705]}{[1,195]} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log (2 \times 10^{-4}); pH = 3,7$$

O pH do tampão não variou, mostrando boa capacidade tamponante das concentrações do ácido fraco e da base conjugada de Bronsted-Lowry e pelo K_a. Além disso, é importante ressaltar a afinidade de Lat pelo H⁺.

0,6915	1,2085	0,005
+0,005	-0,005	0

$$K_a = \frac{[Lat^-][H^+]}{[HLat]}$$

$$1,4 \times 10^{-4} = \frac{[1,2085 - 0,005]}{[0,6915 + 0,005]} \cdot [H^+]$$

$$[H^+] = 1,97 \times 10^{-4}; -\log 1,97 \times 10^{-4}; \text{pH} = 3,70.$$

Como se trata de uma solução tampão, a base conjugada recebe um próton (H^+) e restabelece o equilíbrio formando HLat.

Nas respostas descritas acima os grupos 1 ao 5 escreveram a equação de equilíbrio e a expressão da constante de ionização do ácido fraco e realizaram os cálculos da concentração de íons hidrogênio e o pH. Assim, explicaram o que acontece no equilíbrio químico por meio da teoria ácido-base de Bronsted-Lowry.

Por meio da análise das respostas escritas dos estudantes nós observamos que os grupos não utilizaram o termo “deslocamento” proveniente do Princípio de Le Chatelier. Isso porque, em 2016 houve um maior cuidado com a linguagem científica e desde as primeiras aulas nas explicações referentes ao funcionamento do sistema tampão a professora direcionou os termos adequados. A seguir figura 5, um exemplo da explicação fornecida na aula:

Figura 5: Aula sobre o funcionamento do sistema tampão.

Explicando o efeito tampão

A dissociação geral de um ácido fraco é dada pela equação:

Tampão ácido:
 HA/A^-

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

(1)

Condição Tampão
 C_{HA} e C_{A^-} altas

$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

(2)

Quando se adiciona H^+ , este reage imediatamente com A^- (**reserva de base**) perturba momentaneamente o equilíbrio. HA formado se ioniza, repõe A^- consumido e o equilíbrio se restabelece. Satisfazendo o valor de K_a

Quando se adiciona OH^- , este reage com HA (**reserva de ácido**), perturba momentaneamente o equilíbrio, liberando A^- . A^- sofre hidrólise, ($A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) repõe o HA consumido e o equilíbrio se restabelece. Satisfazendo o valor de K_b

$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$

13

Fonte: Arquivo da aula teórica disponibilizado pela professora.

Assim, concluímos que essa adequação contribuiu no esclarecimento da linguagem científica correta e compreensão do equilíbrio químico para a atividade do sistema tampão no nível teórico-conceitual. Nesse sentido Tyson, Treagust e Bucat (1999) destacam a linguagem como um fator chave no desenvolvimento da compreensão dos estudantes sobre este tema;

pois há necessidade de estarmos alertas aos termos que estão sujeitos às interpretações erradas pelos estudantes.

3.4 Atividade D – Acidente em Mariana (MG) e seus impactos ambientais

Esta atividade possibilitou complementar o estudo dos cátions numa disciplina introdutória de Química Analítica, trabalhando com os cátions dos grupos IV e V por meio do contexto do acidente em Mariana. Assim, aspectos sociais, ambientais e históricos no nível macroscópico foram discutidos e relacionados aos conteúdos químicos tanto no nível teórico-conceitual quanto ao nível representacional.

No **1º momento (Uma semana antes da atividade em sala de aula)**: Pelo site da faculdade foi disponibilizado um texto relatando o acidente em Mariana-MG, com questões para os alunos responderem e um laudo da companhia de água e esgotos atestando a presença acima do limite estabelecido pela legislação de alguns metais pesados dos grupos analíticos II, III, IV e V na água rio Doce (Apêndice A e Anexo H).

Em sala de aula **2º momento (1 hora e 40 minutos)**: foi realizada uma discussão sobre as questões e interpretação do laudo, mediada pela docente. Neste contexto aspectos sociais, ambientais e históricos aliados a aprendizagem dos conteúdos químicos foram discutidos com os alunos.

Nesse momento, os alunos foram reunidos em grupos para elaborar preliminarmente uma rota de separação e identificação dos metais encontrados no Rio Doce. Assim, resgataram os conhecimentos adquiridos experimentalmente até o momento sobre a separação analítica dos grupos II e III, associando também as propriedades dos grupos IV e V:

- (1) P: Agora vocês vão eleger os metais que nós vamos estudar aqueles de maior impacto. (Disse olhando os dados anotados sobre as quantidades de metais reportadas no laudo, que foram anotadas no quadro, após a discussão com os alunos).
- (2) Alunos: chumbo, crômio, arsênio, bário, manganês, cobre.
- (3) P: Estou selecionando aqui alguns que a gente vai trabalhar no laboratório. (Disse escrevendo no quadro).
- (4) P: Eu vou tirar o crômio, e adicionar o mercúrio II. O nosso objetivo é trabalhar o grupo IV e V.
- (5) P: Elabore um esquema de separação e identificação do íon bário em uma amostra que contém os íons arsênio V, chumbo II, bário, manganês e mercúrio I. (Disse lendo os slides preparados para essa aula).
- (6) P: Como é que eu identifico bário nessa mistura?
- (7) P: Vocês lembram no primeiro dia de aula desta disciplina, a atividade que foi feita? Então para identificar bário, como é que eu faço?

- (8) P: Bário pertence a qual grupo?
 (9) Alunos: Dois.
 (10) P: Qual é o reagente de grupo?
 (11) Alunos: Carbonato.
 (12) P: Então vamos partir desse princípio se eu colocar o reagente de grupo carbonato, o que acontece?
 (13) Alunos: Precipita tudo.
 (14) P: Não separa nada.
 (15) P: Compostos pouco solúveis, nós temos carbonatos então eles precipitam tudo. Temos que procurar uma forma de precipitar um ou dois cátions, porque carbonato é do grupo II. Temos que achar um precipitante, um reagente de grupo que precipite antes.

Nos turnos de 6 ao 11 podemos observar que há um resgate do conteúdo aprendido sobre o reagente do grupo II na separação analítica do bário e sua precipitação com o reagente de grupo carbonato, essa é uma articulação do nível fenomenológico vivenciado no laboratório com o nível teórico-conceitual o fato de que o grupo II é constituído pelos cátions dos metais alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), e são caracterizados pela insolubilidade de seus carbonatos.

- (16) P: Então pela tabela que vocês receberam o que vocês propõem separar primeiro e com qual reagente de grupo?
 (17) A1 e A3: Chumbo e mercúrio na forma de cloreto. (Os outros alunos repetiram a mesma resposta).
 (18) P: Então vocês disseram que pode precipitar com o que?
 (19) A10: Cloreto.
 (20) P: Vocês colocam cloreto, como reagente de grupo?
 (21) A1: Ácido clorídrico.
 (22) P: Então é o ácido clorídrico diluído, assim eu estou colocando íons cloreto em meio ácido. (Escreveu no quadro HCl)
 (23) P: E está formando o quê?
 (24) Alunos: Cloreto de chumbo.
 (25) Professora escreve no quadro: $PbCl_2$
 (26) Alunos: Cloreto de mercúrio.
 (27) P: E como escreve a fórmula molecular do cloreto de mercúrio I?
 (28) A11: Hg_2Cl_2
 (29) P: E quais íons ficam em solução?
 (30) Alunos: Arsênio V, ... bário, ... cloro.
 (31) P: Olha a solubilidade do cloreto de chumbo, aí na tabela.
 (32) A12: $1,7 \times 10^{-5}$ (Respondeu o valor do K_{ps} de $PbCl_2$).
 (33) P: Eu quero saber como é que você reagiu mercúrio I com ácido clorídrico?
 (34) A14: $Hg_2^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$ (Escreveu no quadro).

Nos turnos de 16 ao 34 os alunos com o auxílio do material fornecido, uma tabela com as regras de solubilidade para compostos inorgânicos e tabela dos valores de K_{ps} para os sulfetos do grupo III e IV (Anexos B e G), e com a mediação da professora, sugeriram a

separação de chumbo e mercúrio I, com o reagente ácido clorídrico. Neste caso os estudantes, a partir dos dados da tabela, partem da informação que todos os compostos de íons metálicos são solúveis em água exceto cloreto de chumbo, prata e mercúrio I, no nível teórico-conceitual articulado com o nível representacional presente nos turnos 25, 28 e 34.

(35) P: E o que acontece depois? Qual é o próximo reagente a adicionar nesta separação?

(36) A15: Sulfeto em meio ácido.

(37) A16: Manganês não precipita.

(38) P: Alguém pode dizer por que manganês não precipita? Esse é o fundamento da separação do grupo IV de grupo III.

(39) A11: Por causa do K_{ps} na formação do ácido sulfídrico.

(40) P: Por que tem que ser em meio básico para precipitar o manganês?

(41) A11: Por causa do K_{ps} .

(42) P: Não é K_{ps} é o K_a . Você está falando de ácido, H_2S , então é constante de ionização do H_2S . Então você quis dizer que se estiver muito ácido?

(Indicou a equação no quadro: $H_2S_{(g)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$)

(43) A11: A tendência é ele voltar a formar ácido sulfídrico.

(44) P: Então a concentração de sulfeto será diminuída, e o produto iônico não alcançará o K_{ps} do sulfeto de manganês. (Apontando para o slide referente a uma tabela das constantes do produto de solubilidade em água dos cátions dos grupos II, III e IV, figura 6).

Figura 6: Slide referente a este trecho da aula.

Grupo	Substâncias	K_{ps}
Grupo II	$Mg(OH)_2$	$5,61 \times 10^{-12}$
Grupo III	$Mn(OH)_2$	4×10^{-14}
	$Fe(OH)_3$	$2,79 \times 10^{-39}$
	$Zn(OH)_2$	$6,9 \times 10^{-17}$
	$Al(OH)_3$	$3,0 \times 10^{-34}$
	$Cr(OH)_3$	$6,7 \times 10^{-31}$
	$Nd(OH)_3$	$3,1 \times 10^{-21}$
	$Pr(OH)_3$	$1,6 \times 10^{-21}$
	CoS	$4,0 \times 10^{-21}$
Grupo IV	ZnS	$3,0 \times 10^{-23}$
	SnS	$1,0 \times 10^{-25}$
	SnS_2	$< 10^{-80}$
	Sb_2S_3	$5,0 \times 10^{-51}$
	Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$
	CdS	$8,0 \times 10^{-27}$
	CuS	$6,3 \times 10^{-36}$
	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$

*ZnS na forma β , $K_{ps\beta} = 2,0 \times 10^{-25}$

$H_2S \rightleftharpoons S^{2-} + 2 H^+$

Fonte: Arquivo da aula teórica disponibilizado pela professora.

(45) P: Se o meio é básico, ou seja, $[H^+]$ baixo, a concentração de sulfeto aumenta, e atinge o K_{ps} do sulfeto de manganês. Então em meio alcalino eu precipito sulfeto de manganês. E se a concentração de sulfeto é baixa em meio ácido, com $[H^+]$ alto, ele atinge o K_{ps} dos sulfetos do grupo IV menos solúveis.

- (46) P: Então temos como precipitar com tioacetamida em meio ácido, pH 0,5 . (Disse e escreveu no quadro a forma molecular da tioacetamida-CH₃CSNH₂)
- (47) P: Tem toda uma técnica para controlar isso, que vocês podem observar no roteiro que vocês irão elaborar.
- (48) P: E vocês vão fazer isso no laboratório.
- (49) P: A concentração de H⁺ aqui é 0,3 mol L⁻¹ (Disse escrevendo no quadro)
- (50) A13: Professora, nesse caso aí é o manganês que você quer precipitar, não é isso?
- (51) A13: E nesse caso não terá que ser em meio básico?
- (52) P: Alguém pode ajudar a colega a pensar?
- (53) A12: Tem que separar alguns íons, então em meio ácido você vai precipitar o chumbo, cobre e vai deixar em solução o manganês e o bário.
- (54) P: Você entendeu o que ela disse? (Perguntou para aluno 13).
- (55) P: Primeiro você tem que separar, porque se eu colocar em meio alcalino como você estava sugerindo. O que é que aconteceria? Se tivesse em meio alcalino?
- (56) P: Se tiver alcalino a concentração de sulfeto é muito alta. E o que acontece com o grupo IV?
- (57) A13: Forma hidróxido.
- (58) P: Não. Nós estamos falando de sulfetos.
- (59) P: O meio é alcalino. E eu estou controlando a concentração de sulfeto se o meio é ácido ou alcalino. Se o meio é alcalino, ou seja, H⁺ baixo, eu tenho uma grande concentração de OH⁻ e a concentração de sulfeto é grande, por que H⁺ é baixo. Por causa deste equilíbrio aqui: $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$. (Disse mostrando a equação apresentada no slide da aula).
- (60) A13: Isso eu entendi.
- (61) P: Então se o meio é alcalino o que acontece com o grupo IV? O que acontece com os sulfetos do grupo IV?
- (62) A13: Precipita tudo.
- (63) P: Precipita tudo, por isso que um dos colegas sugeriu que o pH é ácido, por que se o pH for ácido vai precipitar apenas chumbo, arsênio e cobre, e o manganês fica em solução.
- (64) P: Aqui forma PbS; As₂S₅ e CuS. E fica em solução bário e manganês.
- (65) P: Bário e manganês. O que a gente vai fazer aqui agora? (Disse olhando no esquema elaborado no quadro, mostrando os íons Ba²⁺ e Mn²⁺ do lado que ficou o sobrenadante).

Nos turnos 35 ao 65 a professora explicou a influência do pH na concentração de S²⁻ (nível teórico-conceitual), a partir da equação química do H₂S e dos dados de solubilidade dos sulfetos dos grupos III e IV. Dessa forma, o aluno compreendeu que em meio ácido precipitam os cátions do grupo IV: PbS¹; As₂S₅ e CuS e ficam em solução íons Ba²⁺ e Mn²⁺.

¹ Tradicionalmente nos classificamos o íon Pb²⁺ como cátion dos grupos IV e V, pois o cloreto de chumbo tem apreciável solubilidade em água e, por isso, não é completamente removido como cloreto no grupo V, sendo posteriormente precipitado como sulfeto no grupo IV. Conforme mostrado na tabela solubilidade em água dos cloretos dos cátions do grupo V (Anexo F), por isso, não é completamente removido como cloreto no grupo V, sendo posteriormente precipitado como sulfeto no grupo IV.

Fonte: Material utilizado na disciplina.

Quando observamos nos turnos 50 ao 62 a interação de A13 com a professora, no sentido de compreender o conteúdo, retomamos as palavras de Oliveira (1992) ao afirmar que a intervenção pedagógica provoca avanços que não ocorreriam espontaneamente.

A seguir (figura 7) o esquema de separação analítica montado no quadro pela professora durante a discussão em sala de aula com os alunos.

Figura 7: Exemplo do esquema de separação analítica dos grupos II, III, IV e V.

Fonte: Arquivo próprio.

Os turnos acima relatados exemplificam a intervenção pedagógica da professora ao direcionar as perguntas de modo a facilitar que os alunos estabeleçam nexos dos conhecimentos já trabalhados na separação analítica dos cátions do grupo II e III com a separação analítica dos grupos IV e V que eles iriam estudar. Com essa discussão se completa o estudo das separações analíticas dos grupos I, II, III, IV e V. Como atividade prévia para a aula seguinte (discussão do roteiro) cada grupo elaborou uma rota de separação, que foi utilizada na aula de laboratório.

Uma semana depois no **3º momento (1hora e 40 minutos)**: os estudantes trouxeram os esquemas prontos para discussão em sala de aula com a professora. Alguns estudantes foram ao quadro e escreveram as etapas do esquema de separação analítica dos metais: Pb²⁺; Hg²⁺, As⁵⁺; Cu²⁺; Mn²⁺ e Ba²⁺ (figuras 7 e 8). Durante essa aula, a professora discutiu com os

estudantes etapas das separações analíticas. Destacou que cátions do grupo V (Pb^{2+} ; Hg^{2+}) formam um precipitado de Hg_2Cl_2 e PbCl_2 e no sobrenadante restam os cátions As^{5+} ; Cu^{2+} ; Mn^{2+} e Ba^{2+} (grupos IV, III e II). Além disso, foi enfatizado que na fase de separação dos cátions do grupo V com amônia, o precipitado formado com HCl , Hg_2Cl_2 se desproporciona² em Hg e Hg^{2+} .

Figura 8: Separação analítica montada pelos alunos.

Fonte: Arquivo próprio.

A seguir os turnos de 1 ao 23 demonstram a interação da professora com os alunos ao explicar os procedimentos de controle de pH 0,5 para separação dos sulfetos do grupo IV do grupo III como indicado na Figura 8.

- (1) P: Para separar os cátions do grupo IVA e IVB dos cátions dos grupos I, II e III. Como é que vocês preparam e controlam o pH meio?
- (2) A1: Fitinha de violeta de metila.
- (3) P: E como é isso?

² O mercúrio forma compostos em dois estados de oxidação, +1 e +2, sendo que ambos são relativamente estáveis. No estado de oxidação +1, o íon existe como um dímero Hg_2^{2+} , ou Hg_2^{2+} , este desproporciona de acordo com o equilíbrio abaixo

A constante de equilíbrio para esta reação pode ser expressa por:

$$K = [\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}_2^{2+}] = 1,28 \times 10^{-4}$$

Pelo valor de K pode-se concluir que os compostos de mercúrio I são estáveis. Não se decompõe facilmente em Hg^0 e Hg^{2+} , no entanto, quando Hg_2^{2+} forma um sal pouco solúvel como $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ a reação de desproporcionamento é favorecida pela precipitação ou complexação do íon Hg^{2+} . Desta forma a reação seguinte é favorecida:

Fonte: Adaptado do material da disciplina.

- (4) A1: Você mergulha no tubo e detecta o pH.
(5) P: Mergulha e detecta o pH do meio.
(6) P: Qual é a cor do pH do meio?
(7) P: Verde-azulado. (Escreveu no quadro)
(8) P: Como ele é um indicador, ele muda de cor com o pH. Assim, pH zero cor amarela, pH 0,5 - cor verde-azulado, pH 1,6 - cor azul.
(9) P: E quais são as condições para controlar isso, as condições de laboratório?
(10) A1: Tem que adicionar ácido clorídrico diluído.
(11) P: E você tem na bancada ácido clorídrico, seis molar. Então como é que você prepara esse ácido clorídrico diluído?
(12) A1: Adicionando água.
(13) P: Quanto de água? Diluir de quanto para quanto, eu tenho ácido clorídrico seis molar?
(14) A2: Uma gota de ácido clorídrico seis molar para dezenove gotas de água.
(15) P: Ou uma gota para vinte gotas.
(16) P: pH 0,5 corresponde a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. (Disse escrevendo no quadro: pH 0,5; $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.
(17) P: Se vocês fizerem essa diluição, colocar o papel de violeta de metila e verificar o pH.
(18) P: Se ele estiver muito amarelo, pois existe grande chance de pôr ácido a mais durante a reação. O que é que vocês podem fazer para acertar o pH? O que eu coloco?
(19) A2: Acetato
(20) P: É acetato, por que se eu colocar algumas gotas de acetato ele vai reagir com H^+ e formar ácido acético, assim eu consigo ajustar o pH meio. Sempre uma gota e verifica como fica, duas gotas e verifica. Para acertar esse pH a meio.
(21) P: Esse pH meio permite o quê? Controla o quê?
(22) A1: A precipitação do grupo IV.
(23) P: Por que os sulfetos do grupo IV têm um Kps muito pequeno, então eu libero uma quantidade menor de sulfeto, de tal forma que eu precipite apenas o grupo IV e deixe o grupo III em solução, e isso em pH meio.

Inicialmente para comparar foi orientado o preparo de um padrão de solução com pH 0,5 no tubo de ensaio numa escala de semimicroanálise trabalhando com gotas e diluição. Foi colocada a questão sobre qual a concentração que corresponde ao pH 0,5, que é $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. O estudante foi orientado a fazer uma diluição da solução disponível de 6 mol L^{-1} , e ajustou o pH de sua separação. Dessa forma, o estudante articula o nível fenomenológico tais como: diluição, verificação de pH com indicador, correção do pH com uma base, no caso, íons acetato, e observar a separação analítica, com o nível teórico-conceitual resgatando o fundamento teórico pertinente.

A discussão prosseguiu de acordo com os roteiros trazidos por cada grupo de alunos, assim foi indicada a separação de Pb^{2+} ; As^{5+} ; Cu^{2+} ; Pb^{2+} como sulfetos em meio ácido, ficando em solução os cátions do grupo Ba^{2+} e Mn^{2+} . Em seguida a precipitação do $\text{MnS}_{(s)}$ a

pH 9 sistema tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e íons Ba^{2+} permanecem em solução. Para precipitação dos íons Ba^{2+} alguns grupos indicaram a adição do reagente dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a pH 5, resgataram seus conhecimentos adquiridos quando realizaram os experimentos do grupo II. Assim, no nível representacional consideraram os seguintes equilíbrios:

E articularam com o nível teórico-conceitual que é o efeito do pH 5 no controle da concentração de íons CrO_4^{2-} , o produto iônico ultrapassa o valor do seu $K_{ps}=1,17 \times 10^{-10}$ fazendo com que o BaCrO_4 precipite, e no nível fenomenológico descreveram a formação do precipitado amarelo. Complementar com BaSO_4 alguns resgataram o conhecimento correto da identificação de Ba^{2+} com sulfato, entendendo que a solução não continha outros íons que precipitaria com sulfato, como mostra o exemplo a seguir (figura 9).

Nesse processo de elaboração dos roteiros experimentais pelos alunos, sem o roteiro tradicional como o fornecido nas demais aulas experimentais, os estudantes descreveram com autonomia a rota das separações dos grupos IV e V na forma de um esquema, resgatando o conhecimento teórico-conceitual e prático adquirido nas separações analíticas dos grupos I, II e III. Nesse processo a professora fez intervenções pedagógicas que foram permitindo aos alunos a compreensão da separação analítica. Dessa forma, retomamos Oliveira (2010, p. 9):

Como na escola o aprendizado é um resultado desejável, é o próprio objeto do processo escolar, a intervenção é um processo pedagógico privilegiado. O professor tem o papel explícito de interferir na zona de desenvolvimento proximal dos alunos, provocando avanços que não ocorreriam espontaneamente. O único bom ensino, afirma Vigotski, é aquele que se adianta ao desenvolvimento. Os procedimentos regulares que ocorrem na escola – demonstração, assistência, fornecimento de pistas, instruções – são fundamentais na promoção do “bom ensino”. [...] A intervenção de outras pessoas [...] é fundamental para a promoção do desenvolvimento do indivíduo.

No laboratório **4º momento (4 horas)**: os alunos utilizaram os seus esquemas construídos, e um material complementar foi fornecido para que eles realizassem o experimento de uma amostra que continha os metais: Pb^{2+} ; Hg^{2+} ; As^{5+} ; Cu^{2+} ; Mn^{2+} e Ba^{2+} , simulando a composição da água do Rio Doce.

A seguir (figura 9) é apresentado um exemplo de esquema elaborado por um grupo de estudantes. Os estudantes conseguiram representar com sucesso o processo de análise da

amostra simulando a composição da água do rio Doce. Neste ponto temos a aprendizagem dos alunos na zona de desenvolvimento proximal. Por meio destes resultados podemos perceber que este grupo conseguiu resgatar os procedimentos experimentais de acordo com a composição da amostra e esquematizar a separação identificando todas as espécies químicas.

Figura 9: Exemplo de esquema de separação elaborado por um grupo.

Fonte: Arquivo da pesquisa.

Um exemplo da articulação dos três níveis de compreensão do conhecimento químico neste experimento foi quando o grupo separou os íons Cu^{2+} (grupo IV) dos íons Mn^{2+} (grupo III), o aluno observou no nível fenomenológico a formação do precipitado de $CuS(s)$, e articulou com o nível representacional que é a reação expressa pela equação química: $Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CuS(s)$ e mobilizou seus conhecimentos no nível teórico-conceitual pois, compreendeu que controlando a $[S^{2-}]$ é possível separar os íons Cu^{2+} de Mn^{2+} , de acordo com o equilíbrio: $H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons 2 H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$ o controle da $[S^{2-}]$ é feito variando-se o pH. Novamente o aluno articulou o nível representacional com o nível teórico-conceitual que é o

efeito de pH no controle da $[S^{2-}]$ e também o controle da $[H^+]$. O pH 0,5 faz com que o produto iônico do CuS alcance o valor de K_{ps} ($6,3 \times 10^{-36}$) menos solúvel fazendo com que este precipite, e os íons Mn^{2+} ficam em solução. O produto iônico do MnS não atinge o respectivo K_{ps} ($2,5 \times 10^{-13}$). Depois ao trabalhar com o sobrenadante o aluno descreveu a formação do precipitado rosa de MnS, nível fenomenológico e articulou com o nível representacional ao escrever o sistema tampão NH_3/NH_4^+ a pH 9, e a equação de formação do precipitado $Mn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow MnS_{(s)}$, assim no nível teórico-conceitual compreendeu o efeito do pH que neste caso é básico e aumentou a $[S^{2-}]$ fazendo com que ocorresse a precipitação do MnS.

Cada grupo elaborou um relatório desse experimento, por meio da análise observamos que a atividade possibilitou que todos os grupos descrevessem os procedimentos e observações realizadas durante os experimentos. Articularam o nível fenomenológico com nível representacional referente às equações químicas. A maioria (90%) dos grupos conseguiram associar as explicações do nível fenomenológico e representacional ao nível teórico-conceitual as teorias de equilíbrio ácido-base e de equilíbrio heterogêneo e as respectivas constantes de equilíbrio (K_a , K_b e K_{ps}).

Com esta atividade podemos destacar também o papel da experimentação no ensino de química e a sua importância na aprendizagem de conteúdos científicos. Assim, estamos de acordo com as palavras de Souza, et al., (2013) ao afirmarem:

É preciso que as atividades experimentais desenvolvidas nas aulas de Química possam propiciar aos alunos o desenvolvimento da capacidade de refletir sobre os fenômenos físicos, articulando seus conhecimentos já adquiridos e formando novos conhecimentos. Neste processo de construção dos conhecimentos, as atividades experimentais poderiam ser organizadas de maneira a colocar os estudantes diante de situações problemáticas, nas quais eles poderão usar dados empíricos, raciocínio lógico, conhecimentos teóricos e criatividade para propor suas próprias hipóteses, argumentações e explicações. Quanto maior a abertura que se dê aos estudantes nas aulas experimentais para que eles exponham seus raciocínios, confrontem suas teorias e debatam seus argumentos, tanto maior será o desenvolvimento não apenas da aprendizagem de conceitos da ciência, mas também de um pensamento científico (p. 13-14).

4 CONCLUSÃO

Partindo do objeto de pesquisa deste trabalho que propôs compreender como o aluno articula os três níveis do conhecimento químico: fenomenológico, teórico-conceitual e representacional a partir de uma sequência de atividades sobre equilíbrio químico, os resultados foram satisfatórios.

Na atividade sobre algumas características das soluções aquosas os estudantes demonstraram uma melhor mobilização nos três níveis para os compostos que eles tinham mais familiaridade até aquele momento. Essa atividade serviu também de diagnóstico da situação inicial dos alunos com relação às equações químicas e solubilidade dos composto em água.

Nas atividades: A Química do Celobar[®]; Sistema tampão e Acidente em Mariana (MG) e seus impactos ambientais os estudantes foram avançando na melhoria das explicações nos três níveis do conhecimento químico. Em alguns casos, nestas atividades quando a articulação nos três níveis não foi efetivada, dificuldades teórico-conceituais foram evidenciadas.

Na atividade sobre sistema tampão pode-se observar que os estudantes souberam lidar com suas dificuldades e obstáculos epistemológicos que surgiram nas discussões, por meio do trabalho cooperativo de construção do conhecimento e da mediação pedagógica. É nesse sentido que consideramos a aprendizagem como um processo de interação dialógica entre os sujeitos na sala de aula na abordagem de Vigotski, pois no momento das atividades proposta observamos a importância da linguagem e do pensamento no trabalho de construção do conhecimento com a mediação pedagógica do conteúdo que se pretendia ensinar.

Assim, consideramos a linguagem expressa nos diálogos, bem como nas respostas escritas, ferramentas de investigação para compreendermos como o licenciando em química articula os três níveis de compreensão do conhecimento químico. No decorrer das atividades propostas os conceitos cotidianos estavam presentes nas falas dos alunos, sendo necessária a intervenção pedagógica no sentido de avançar para a construção dos conceitos científicos adequados. Ao final da disciplina na última atividade os alunos avançaram nos conceitos científicos ao construir a marcha analítica.

A metodologia utilizada como uma sequência de atividades sobre os conceitos de equilíbrio químico poderá contribuir para a melhoria do ensino-aprendizagem deste

conteúdo na formação de professores de Química. Dessa forma, consideramos que este trabalho de doutorado poderá ajudar para que as necessidades formativas: “dominar conteúdos científicos; questionar o processo pedagógico de ensino; saber planejar, desenvolver e avaliar atividades de ensino, que contemplem a construção e reconstrução de ideias dos alunos e conceber a prática pedagógica cotidiana como objeto de investigação”, citadas por Schnetzler (2000, p. 36-37), sejam atendidas no âmbito da formação inicial de professores.

5 REFERÊNCIAS

ADAMS, C. S. Teaching problems in presenting the law of chemical equilibrium to students in analytical chemistry. *Journal of chemical education*. p. 22-29, 1940.

ANDRADE, J. J; SMOLKA, A. L. B. A construção do conhecimento em diferentes perspectivas: contribuições de um diálogo entre Bachelard e Vigotski. *Ciência & Educação*, v.15, n. 2, p. 245-268, 2009.

ALEXEYEV, V.N. “Semimicroanálisis Químico Cualitativo”. Tradução V.V. Mendoza. Uvarov, Mir Moscou, p.153, 1975.

ATKINS, P; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. cap. 9, ed. 3. Bookman, p. 426-444, 2007.

BACCAN, N; ALEIXO, L. M; STEIN, E; GODINHO, O. E. S. Introdução à semimicroanálise qualitativa. Campinas: Editora da UNICAMP, 1991.

BACHELARD, G. A. A formação do espírito científico. Rio de Janeiro: Contraponto, 1996, 11ª ed., reimpressão 2016.

BRASIL. Parecer CNE/CP Nº: 2/2015. Diretrizes Curriculares Nacionais para a Formação Inicial e Continuada dos Profissionais do Magistério da Educação Básica. Seção 1, p. 13, publicado 25/6/2015. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/docman/agosto-2017-pdf/70431-res-cne-cp-002-03072015-pdf/file>>. Acesso em: 26 Jun. 2018.

BRASIL. Lei nº 9394/96 de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. *Diário Oficial*, Brasília, v.134, n.248, 23 dez. 1996. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/19394.htm>. Acesso em: 26 jun. 2018.

BRASIL. Parecer nº 09/2001 CNE/CP, de 08 de maio de 2001. Estabelece as diretrizes curriculares nacionais para a formação de professores da educação básica, em nível superior, curso de licenciatura, de graduação plena. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2001.

BRASIL. Resolução CNE/CP Nº 2, de 19 de Fevereiro de 2002. Institui a duração e a carga horária dos cursos de licenciatura, de graduação plena, de formação de professores da Educação Básica em nível superior. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 4 de março de 2002. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/seesp/arquivos/pdf/res2_2.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2018.

BRASIL, Ministério da Educação. Conselho Nacional de Educação. Câmara da Educação Superior. PARECER CNE/CES n. 1303/2001. Diretrizes Curriculares Nacionais para os cursos de graduação em Química. Diário Oficial da União de 07/12/2001. Brasília, DF: MEC/CNE, 2001. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/cne/arquivos/pdf/CES1303.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

BARDIN, L. Análise de conteúdo. Edições 70: São Paulo, 2011.

BERTOTTI, M. Dificuldades conceituais no aprendizado de equilíbrios químicos envolvendo reações ácido-base. Química Nova, v. 34, n.10, p. 1836-1839, 2011.

BERGMANN, J; SAMS, A. Flip your classroom: reach every student in every class every day, 2012.

BERGQUIST, W; HEIKKINEN, H. Student ideas regarding chemical equilibrium. Journal of Chemical Education, v. 67, n. 12, p.1000-1003, 1990.

BOLLELA, V. R; CESARETTI, M. L. R. Sala de aula invertida na educação para as profissões de saúde: conceitos essenciais para a prática. Revista eletrônica de Farmácia, v. 14, n.1, p. 39-48, 2017.

BROWN, T. L; LEMAY, E. H & BURSTEN, B. E. Química: a ciência central. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

FIORUCCI, A. R; SOARES, M. H. F. B; CAVALHEIRO, E. T. G. “O conceito de solução tampão. Química Nova na Escola, n.13, p.18-21, 2001.

FONSECA, M. R. M. Química: Ensino médio, 2ª ed. São Paulo : Ática, 2013

FONTANA, R; CRUZ, N. Psicologia e trabalho pedagógico. São Paulo: Atual, 1997.

FONTANA, R. A. C. Mediação pedagógica na sala de aula, 4ª ed., Campinas, SP: Autores associados, 2005.

GÓES, M. C. R. A abordagem microgenética na matriz histórico-cultural: Uma perspectiva para o estudo da constituição da subjetividade. Cadernos Cedes, Campinas, n.50, p. 21-29, 2000.

GOIS, J. Filosofia do ensino de ciências: significação e representações químicas. Ijuí: Unijuí, 2017.

GIL-PÉREZ, D. Formação de professores de ciências: tendências e inovações. São Paulo: Cortez, 2003.

GHIRARDI, M; MARCHETTI, F; PETTINARI, C; REGIS, A; ROLETTTO, E. A teaching sequence for learning the concept of chemical equilibrium in secondary school education. Journal of chemical education, v.91, n.1, p. 59-65, 2014.

GHIRARDI, M; MARCHETTI, F; PETTINARI, C; REGIS, A; ROLETTTO, E. Implementing an equilibrium law teaching sequence for secondary school students to learn chemical equilibrium. Journal of chemical education, v.92, n.6, p. 1008-1015, 2015.

HACKERMAN, N. The equilibrium concept in beginning College Chemistry Courses. Journal of chemical education, v.23, n.1, p. 45-46, 1946.

IAMAMOTO, Y; ASSIS, M. D; ABREU, D. G; COSTA, C. R; CAMPOS, M. L. A. M. Material da disciplina de Química Analítica, 2015.

JOHNSTONE, A. H.; MACDONALD, J. J.; WEBB, G. Chemical equilibrium and its conceptual difficulties. Education in Chemistry, n. 14, p. 169-171, 1977

JOHNSTONE, A. H. Why is science difficult to learn? Things are seldom what they seem. Journal of Computer Assisted Learning, p. 75-83, 1991.

JONNSTONE, A. H. Teaching of Chemistry –logical or psychological? Chemistry Education: research and practice in Europe, v.1, n. 1, p. 9-15, 2000.

JONHSTONE, A. H. Chemical education research in Glasgow in perspective. Chemistry Education Research and Practice, v.7, n. 2, p. 49-63, 2006.

JONHSTONE, A. H. You can't get there from here. Journal of Chemical Education, v. 87, n.1, p. 24, 2010.

KRASILCHIK, M. O professor e o currículo das Ciências. São Paulo: EPU: Editora da Universidade de São Paulo, 1987. 3ª reimpressão 2005.

KRASILCHIK, M. Reformas e realidade: o caso do ensino das ciências. São Paulo em perspectiva, v. 14, n.1, p. 85-93, 2000.

KOTZ, J. C; WEAVER, G. C; TREICHEL, P. M. Química Geral e Reações Químicas, v.1 e 2, 6ª ed., São Paulo: Cengage Learning, 2009.

LABARCA, M. Acerca de la naturaleza de la química: algunos comentarios. Educación en la Química, v. 15, n.2, p. 79-88, 2009.

LOPES, A. C. Currículo e epistemologia. Ijuí: Unijuí, p. 137-171, 2007.

MALDANER, O. A; PIEDADE, M. C. T. Repensando a química. Química Nova na Escola, n.1, 1995.

MALDANER, O. L. A formação inicial e continuada de professores de Química: professor/pesquisador, 4ª ed., Ijuí: Unijuí, 2013.

MACHADO, A. H; ARAGÃO, R. M. R. Como os estudantes concebem o estado de equilíbrio químico. Química Nova na Escola, n.4, p.18-20, 1996.

MACHADO, A. H. Pensando e falando sobre fenômenos químicos. Química Nova na Escola, v.12, n.3, p. 38-42, 2000.

MACHADO, A. H. Aula de Química: discurso e conhecimento. Ijuí: Unijuí, 2004.

MACHADO, A. H. Aula de Química: discurso e conhecimento. 1999.149f. Tese (Doutorado em Educação) – Faculdade de Educação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MORTIMER, E. F.; SANTOS, W. L. P. Inovação no ensino de Química e a produção de projetos de materiais de ensino. Org. ROSA, M. I. P.; ROSSI, A. V. In: Educação Química no Brasil: memórias, políticas e tendências. Campinas: Átomo, 2012.

MORTIMER, E. F. As chamas e os cristais revisitados: estabelecendo diálogos entre a linguagem científica e a linguagem cotidiana no ensino de ciências da natureza. Ensino de Química em foco. Org. SANTOS, W. L. P; MALDANER, O. L. Ijuí: Unijuí, p. 185-207, 2010.

MOFFETT, J. Twelve tips for “flipping” the classroom. Medical Teacher, v. 37, n. 4, p.1-6, 2014.

MOELLER, T; O’CONNOR, R. Ions in aqueous systems: an introduction to chemical equilibrium and solution chemistry. New York: Mac Graw, 1972.

NAKHLEH, M. B. Why some students don’t learn chemistry: chemical misconceptions. Journal of chemical education, v. 69, n.3, p.191-196, 1992.

NUÑES, I. B. Vygotsky, Leontiev e Galperin: formação dos conceitos e princípios didáticos. Brasília: Liber livro, 2009.

ÖZMEN, H. The Effectiveness of Conceptual Change Texts in Remediating High School Students’ Alternative Conceptions Concerning Chemical Equilibrium. Asia Pacific Education Review, v. 8, n.3, p. 413-425, 2007.

OLIVEIRA, M. K. Vygotsky e o processo de formação de conceitos. In: Piaget, Vygotsky e Wallon. Teorias psicogenéticas em discussão. LA TAILLE, Y; OLIVEIRA, M. K; DANTAS, H. São Paulo: Summus, 1992.

OLIVEIRA, M. K. Vygotsky: Aprendizado e desenvolvimento: um processo sócio-histórico. São Paulo: Scipione, 2010.

O'FLAHERTY, J; PHILLIPS, C. The use of flipped classrooms in higher education: A scoping review. *Internet and High Education*, p. 85-95, 2015.

ORGIL, M; SUTHERLAND, A. Undergraduate chemistry students' perceptions and misconceptions about buffers and buffer problems. *Chemistry education research and practice*, v.9, p. 131-143, 2008.

PEREIRA, J. E. D. As licenciaturas e as novas políticas educacionais para a formação docente. *Educação & Sociedade*, p. 111-115, 1999.

PEREIRA, M. P. B.A. Equilíbrio químico - dificuldades de aprendizagem: I-Revisão de opiniões não apoiadas por pesquisas. *Química Nova*, v.12, n.1, p. 76-81, 1989.

PIQUETTE, J; HEIKKINEN, H. Strategies reported used by instructors to address student alternate conceptions in chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, v.42, n.10, p.1112-1134, 2005.

QUÍLEZ, J. El principio de Le Chatelier como regla cualitativa: un obstáculo epistemológico en el aprendizaje del equilibrio químico. *Infancia y Aprendizaje*, v. 20, n.78, p. 73-86, 1997.

QUÍLEZ-PARDO, J; SAN JOSE, V. Erros conceptuales en el estudio del equilibrio químico: nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Enseñanza de las ciencias*, v.13, n.1, p. 72-80, 1995.

RAVIOLO, A & AZNAR, M. M. Una revisión sobre las concepciones alternativas de los estudiantes en relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis de sugerencias didácticas. *Investigación educativa. Educación Química*, v.14, n.3, p. 159-165, 2003.

RAVIOLO, A. Assessing Students' Conceptual Understanding of Solubility Equilibrium. *Journal of chemical education*, v. 78, n. 5, 2001.

ROSSI, A. V; FERREIRA, L. H. P. A expansão de espaços para formação de professores de Química. Org. ROSA, M. I. P.; ROSSI, A. V. In: Educação Química no Brasil: memórias, políticas e tendências. Campinas: Átomo, 2012.

REGO, T. C. Vigotski: uma perspectiva histórico-cultural da educação. Petrópolis: Vozes, 2001.

ROCHA, A; SCANDROLI, N; CASTIÑEIRAS, J. M.D; RODEJA, E.G. Propuesta para la enseñanza Del equilibrio químico. Educación Química, v. 11, n. 3, p. 343-352, 2000.

SANTOS, W, L. P; SCHNETZLER, R. P. Função social: o que significa ensino de química para formar o cidadão? Química Nova na Escola, n.4, 1996.

SANTOS, W, L. P; SCHNETZLER, R. P. Educação em química: compromisso com a cidadania. 4ªed. rev. atual. Ijuí: Unijuí, 2010.

SANTOS, W, L. P; MÓL, G. de S. Química cidadã : Ensino médio 2º série 2. ed. São Paulo: Editora AJS, 2013.

SANCHEZ, J. R. A atividade orientadora de ensino como alternativa metodológica para a abordagem de metais pesados na disciplina de Química Analítica Qualitativa. 2014.104f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

SILVA, R, M,G; SCHNETZLER, R. P. Concepções e ações de formadores de professores de Química sobre o estágio supervisionado: propostas brasileiras e portuguesas. Química Nova, v. 31, n. 8, p. 2174-2183, 2008.

SILVA, R. R; MACHADO, P. F. L.; TUNES, E. Experimentar sem medo de errar. In: SANTOS, W; MALDANER, O. A. (Org.). Ensino de Química em foco. Ijuí: Unijuí, 2010, p. 231-261.

SCHNETZLER, R. P. O professor de ciências: problemas e tendências de sua formação. In: SCHNETZLER, R. P; ARAGÃO, R. M. R. de (orgs). O Ensino de ciências: fundamentos e abordagens. Piracicaba: UNIMEP/CAPES, p. 12-39, 2000.

SCHNETZLER, R. P. Pesquisa em Ensino de Química no Brasil: Conquistas e Perspectivas. Química Nova, v.25, n. 1, p. 14-24, 2002.

SCHNETZLER, R. P. A pesquisa no Ensino de Química e a importância da Química Nova na Escola, 20, p. 49-54, 2004.

SCHNETZLER, R. P; SILVA, L. H. A; ANTUNES-SOUZA, T. Mediações pedagógicas na interpretação de experimentações investigativas: uma estratégia didática para a formação docente em Química. Inter-Ação, v.41, n.3, p. 585-604, 2016.

SOLOMONIDOU, C; STAVRIDOU, H. Design and development of a computer learning environment on the basis of students' initial conceptions and learning difficulties about chemical equilibrium. Education and Information Technologies, v.6, n. 1, p. 5-27, 2001.

SOUZA, F. L; AKAHOSHI, L.H; MARCONDES, M. E. R; CARMO, M. P. Atividades experimentais investigativas no ensino de química. Centro Paula Souza-Cetec/MEC, p.7-75, 2013.

TYSON, L; TREAGUST, D. F; BUCAT, R. B. The complexity of teaching and learning chemical equilibrium. Journal of Chemical Education, v.76, p. 554-558, 1999.

TEIXEIRA-JUNIOR, J. G; SILSA, R. M .G. Investigando a temática sobre equilíbrio químico na formação inicial docente. Revista de Enseñanza de las Ciencias, v.8, n.2, p. 571-592, 2009.

TUBINO, M.; SIMONI, J. A. Refletindo sobre o caso Celobar[®]. Química Nova.v. 30, n.2, 2007.

VOSKA, K; HEIKKINEN, H. Identification and analysis of students' conceptions used to solve chemical equilibrium problems. *Journal of Research in Science Teaching*, v. 37, n.2, p.160-176, 2000.

VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. Trad. Antonio Gimeno da. Mestre Jou, p.38 39, 1981.

VIGOTSKI, L. *Pensamento e linguagem*, 2ed. São Paulo: Martins Fontes, 1989.

VIGOTSKI, L. S. *Obras escogidas II: problemas de psicología general*. Madrid: Visor, 1993.

VIGOTSKI, L. S. *A formação social da mente*. São Paulo: Martins Fontes, 1991.

VIGOTSKI, L.S. *Psicologia e pedologia: Pensamento e Linguagem*. Trad. Jeferson Luiz Camargo. São Paulo: Martins fontes, 1991.

VIGOTSKI, L. S. *A construção do pensamento e linguagem*. São Paulo: Martins fontes, 2000.

VIGOTSKI, L.S. *Imaginação e criação na infância; ensaio psicológico: livro para professores*. Ática, 2009.

VIGOTSKI, L.S. *Psicologia pedagógica*. Tradução de Paulo Bezerra. São Paulo: Martins Fontes, 2010.

6 APÊNDICE

Apêndice A: Questionário para a atividade preparatória sobre o Acidente em Mariana (MG)

Acidente em Mariana (MG) e seus impactos ambientais

No dia 05 novembro de 2015 ocorreu o pior acidente da mineração brasileira no município de Mariana, em Minas Gerais. A tragédia aconteceu após o rompimento de uma barragem (Fundão) da mineradora Samarco. O rompimento da barragem provocou o vazamento de uma lama que devastou o distrito de Bento Rodrigues, deixando um rastro de destruição à medida que se avança pelo Rio Doce. Várias pessoas morreram e as pessoas que sobreviveram ficaram desabrigadas, sem alimentos e água potável. Além de devastar as matas o acidente causou outros impactos ambientais, como a poluição do Rio Doce e mortalidade de várias espécies de peixes.

No dia 13 de novembro de 2015 um noticiário da internet anunciou um laudo que foi emitido pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de Baixo Guandu-ES atestando a presença de alguns metais pesados no rio Doce acima do recomendável pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA N°357.

Referências

Disponível em:

<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/biologia/acidente-mariana-mg-seus-impactos-ambientais.htm>. Acesso em 30 de maio de 2016.

<http://noticias.r7.com/minas-gerais/laudo-comprova-alta-concentracao-de-metais-pesados-em-lama-de-barragens-13112015>. Acesso em 30 de maio de 2016.

<http://g1.globo.com/espírito-santo/desastre-ambiental-no-rio-doce/noticia/2016/03/contaminacao-de-peixes-do-rio-doce-e-140-vezes-maior-que-limite.html>. Acesso em 30 de maio de 2016.

Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução CONAMA 410/2009 e pela 430/2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em 30 de maio de 2016.

Apêndice A: Questionário para a atividade preparatória sobre o Acidente em Mariana (MG)

Atividade:

Faça uma pesquisa sobre o acidente em Mariana (MG) e análise o laudo disponibilizado, em seguida responda às seguintes questões:

- 1) Quais são os metais encontrados na água do Rio Doce em quantidades acima do permitido pelo CONAMA N°357, identifique olhando no laudo, escreva o símbolo de cada elemento químico (metal) e as quantidades em (mg/L) encontradas e a quantidade permitida pela legislação.
- 2) Quais desses metais representam grande impacto ambiental devido à toxicidade?
- 3) Segundo o laudo qual é o metal que está em maior quantidade? Apresenta toxicidade? É um metal pesado?
- 4) Quais são os dois metais pesados encontrados em maior quantidade na água do rio Doce segundo o laudo? Comente sobre a toxicidade deles.
- 5) Em sua opinião qual o dano ambiental a curto e longo prazo que a tragédia causou? (Tendo em vista a dimensão da tragédia, de acordo com a extensão da área atingida. É possível remediar esse dano ambiental?
- 6) Em sua opinião como a tragédia poderia ser evitada?

Entregar estas questões respondidas no dia da aula e trazer o material de laboratório de todas as aulas anteriores, bem como o caderno de laboratório para consulta e subsidiar a atividade a ser proposta durante a aula teórica.

Atividade que será proposta em dupla na próxima aula

Considerando as informações fornecidas e a pesquisa realizada por você sobre o acidente em Mariana (MG). Você como um profissional Químico deverá propor uma rota para separar e identificar os metais encontrados no rio Doce.

Campus de Ribeirão Preto

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

Você está sendo convidada (o) à participar da pesquisa intitulada: “ *Aprendizagem de conceitos fundamentais de equilíbrio químico em solução aquosa no contexto de um curso de graduação em Química*”. Este é um termo de consentimento à participação como voluntária (o) na pesquisa e esclarecemos que a sua participação não implicará em qualquer custo.

Esta pesquisa é relativa à área de Química/Ensino de Química e está sendo desenvolvida por *Renata Bernardo Araújo*, em nível de Doutorado, sob orientação da Prof^a. Dr^a. *Yassuko Iamamoto*, professora e pesquisadora do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP - USP).

Pretende-se neste projeto acompanhar o processo de aprendizagem sobre o equilíbrio químico em solução aquosa ácido-base, por meio de atividades que serão propostas aos estudantes do curso de Licenciatura em Química.

A pesquisa justifica-se, pois tem como objetivo a melhoria na aprendizagem dos conceitos relacionados ao equilíbrio químico.

O trabalho será realizado nas dependências da FFCLRP-USP (sala de aula). As atividades serão propostas aos alunos no decorrer do semestre, nas aulas de Química Analítica (QA), para que o estudante compreenda os conteúdos a serem abordados e sua relação com as atividades de laboratório da disciplina.

As informações obtidas através dessa pesquisa serão confidenciais e asseguramos o sigilo sobre sua participação. Os dados não serão divulgados de forma a possibilitar sua identificação, serão utilizados apenas para análise visando à produção de conhecimento científico.

Uma das duas cópias deste Termo de Consentimento Livre e Esclarecido é destinada às pesquisadoras e a outra cópia ficará com os participantes.

Você poderá sanar suas dúvidas acerca do projeto e de sua participação sempre que desejar, sua participação é voluntária, mas de extrema importância para o desenvolvimento e realização desse projeto. Destacamos que como participante neste projeto você poderá ter como benefícios diretos a identificação de suas dificuldades de aprendizagem no decorrer da disciplina, o que possibilitará a intervenção pedagógica da professora para ajudar a superar as suas dificuldades. E como benefício indireto estará contribuindo para a melhoria do Ensino Superior de Química, possibilitando reflexões significativas no panorama da docência universitária e dos cursos de formação inicial de professores.

A qualquer momento você poderá desistir de participar dessa pesquisa, retirando seu consentimento. Esclarecemos que sua recusa, não trará nenhum prejuízo na disciplina de QA com relação a notas ou reprovação. Ressaltamos que não há riscos previsíveis aos participantes desta pesquisa.

Dados de orientação:

Prof^a. Dr^a. Yassuko Iamamoto
Docente e orientadora do Programa de
Pós-graduação em Química da FFCLRP/USP
iamamoto@ffclrp.usp.br

Pesquisadora: Renata Bernardo Araújo
Aluna de Doutorado em Química da FFCLRP/USP.
renataaraujo@usp.com.br

Declaro que entendi os objetivos de minha participação na pesquisa e concordo em participar.

Ribeirão Preto, ____ de _____ .

Assinatura do aluno (Nome por extenso)

7 ANEXOS

Anexo A: Tabela das constantes de ionização de ácidos e bases

Acid	Equilibrium equation	$K^\dagger$	pK
Acetic	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$1.80 \times 10^{-5} (K_a)$	4.7
Aluminum hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AlO}_2^-$	$4 \times 10^{-13} (K_a)$	12.4
Aluminum ion	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AlOH}^{2+}$	$1.4 \times 10^{-5} (K_{a1})$	4.9
Ammonium ion	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$	$5.6 \times 10^{-10} (K_a)$	9.3
Antimony(III) hydroxide	$\text{SbOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SbO}_2^-$	$1 \times 10^{-11} (K_a)$	11.0
Arsenic (ortho)	$\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$5.0 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.3
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HASO}_4^{2-}$	$1.6 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.8
	$\text{HASO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$2.5 \times 10^{-12} (K_{a3})$	11.6
	$\text{HASO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AsO}_2^-$	$6 \times 10^{-10} (K_a)$	9.2
Arsenous (meta)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	$6.6 \times 10^{-5} (K_a)$	4.2
Benzoic	$\text{Bi}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{BiOH}^{2+}$	$1 \times 10^{-2} (K_{a1})$	2.0
Bismuth(III) ion	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$6.0 \times 10^{-10} (K_{a1})$	9.2
Boric (ortho)	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4.2 \times 10^{-7} (K_{a1})$	6.4
Carbonic	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4.8 \times 10^{-11} (K_{a2})$	10.3
Chromic	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCrO}_4^-$	$1.8 \times 10^{-1} (K_{a1})$	0.74
	$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$3.2 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.5
	$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$4.3 \times 10^{+1} (K)$	-0.4
		(approx)	(approx)
Chromium(III) hydroxide	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrO}_2^-$	$9 \times 10^{-17} (K_a)$	16.1
Chromium(III) ion	$\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrOH}^{2+}$	$1 \times 10^{-4} (K_{a1})$	4.0
Copper(II) hydroxide	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCuO}_2^-$	$1 \times 10^{-19} (K_{a1})$	19.0
	$\text{HCuO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CuO}_2^{2-}$	$7.9 \times 10^{-14} (K_{a2})$	13.1
Copper(II) ion	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CuOH}^+$	$1 \times 10^{-8} (K_{a1})$	8.0
Formic	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_2^-$	$2.1 \times 10^{-4} (K_a)$	3.7
Hydriodic	$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$	$3.2 \times 10^9 (K_a)$	-9.5
Hydrobromic	$\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$	$1 \times 10^9 (K_a)$	-9
			(approx)
Hydrochloric	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	$1 \times 10^6 (K_a)$	-6
			(approx)
Hydrocyanic	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$4.8 \times 10^{-10} (K_a)$	9.3
Hydrofluoric	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.9 \times 10^{-4} (K_a)$	3.2
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$2.4 \times 10^{-12} (K_{a1})$	11.6
Hydrogen sulfide	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$	$1 \times 10^{-7} (K_{a1})$	7.0
	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.3 \times 10^{-13} (K_{a2})$	12.9
Hypochlorous	$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$	$3.2 \times 10^{-8} (K_a)$	7.5
Iron(III) ion	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{FeOH}^{2+}$	$4.0 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.4
Iron(II) ion	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{FeOH}^+$	$1.2 \times 10^{-6} (K_{a1})$	5.9
Lead(II) hydroxide	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPbO}_2^-$	$4.6 \times 10^{-16} (K_{a1})$	15.3
Magnesium ion	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{MgOH}^+$	$2 \times 10^{-12} (K_{a1})$	11.7
Mercury(II) ion	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HgOH}^+$	$2 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.7
Nitric	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	$2.3 \times 10 (K_a)$	-1.37
Nitrous	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$4.5 \times 10^{-4} (K_a)$	3.4
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$6.3 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.2
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6.3 \times 10^{-5} (K_{a2})$	4.2
Perchloric	$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$	$2.0 \times 10^7 (K_a)$	-7.3
Permanganic	$\text{HMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^-$	$2.0 \times 10^3 (K_a)$	-2.3
Phosphoric (ortho)	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7.5 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.1
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6.2 \times 10^{-8} (K_{a2})$	7.2
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.0 \times 10^{-13} (K_{a3})$	12.7
Propionic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	$1.4 \times 10^{-5} (K_a)$	4.9
Silicic (meta)	$\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$3.2 \times 10^{-10} (K_{a1})$	9.5
	$\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$6.3 \times 10^{-12} (K_{a2})$	11.8
Sulfuric	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	Large (K_{a1})	Neg
	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1.26 \times 10^{-2} (K_{a2})$	1.9
Sulfurous	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.8
	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$1.3 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.9
Thiocyanic	$\text{HNCS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NCS}^-$	Large (K_a)	Neg
Thiosulfuric	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}_2\text{O}_3^-$	$2.0 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.7
	$\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3.2 \times 10^{-3} (K_{a2})$	2.5
Tin(IV) hydroxide	$\text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$10^{-32} (K_a)$	32
		(approx)	(approx)
Tin(II) hydroxide	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSnO}_2^-$	$3.8 \times 10^{-15} (K_{a1})$	14.4
Zinc hydroxide	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ZnO}_2^{2-}$	$1.0 \times 10^{-29} (K_a)$	29.0
Zinc ion	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ZnOH}^+$	$2.5 \times 10^{-10} (K_{a1})$	9.6

*Constants for anionic and molecular acids are indicated as K_a ; those for cationic acids as K_h . The K_h notation emphasizes the common use of the term hydrolysis to describe the general process

$\text{M}^{n+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}$

Distinction between the two is a matter of convention only (page 75). All numerical values in this and subsequent tables are for room temperature (about 20 to 25°C).

Anexo A: Tabela das constantes de ionização de ácidos e bases.

Base	Equilibrium equation	K	pK
Acetate ion	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$	$5.6 \times 10^{-10} (K_b)$	9.3
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.80 \times 10^{-5} (K_b)$	4.7
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$3.8 \times 10^{-10} (K_b)$	9.4
Arsenate ion (ortho)	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	$1.7 \times 10^{-3} (K_{b1})$	2.4
	$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{OH}^-$	$6.3 \times 10^{-8} (K_{b2})$	7.2
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{OH}^-$	$2.0 \times 10^{-12} (K_{b3})$	11.7
Arsenate ion (meta)	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HASO}_3^{2-} + \text{OH}^-$	$1.6 \times 10^{-5} (K_b)$	4.8
Borate ions	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^-$	$1.6 \times 10^{-5} (K_{b1})$	4.8
	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$	$10^{-3} (K)$	3
		(approx)	(approx)
Bromide ion	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^{-23} (K_b)$	23
Carbonate ion	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$2.1 \times 10^{-4} (K_{b1})$	3.7
	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	$2.4 \times 10^{-8} (K_{b2})$	7.6
Chloride ion	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^{-20} (K_b)$	20
Chromate ion	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$	$3 \times 10^{-8} (K_{b1})$	7.5
Cyanide ion	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$	$2.1 \times 10^{-5} (K_b)$	4.7
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$9.6 \times 10^{-4} (K_b)$	3.0
Dimethylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$5.1 \times 10^{-4} (K_b)$	3.3
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5.6 \times 10^{-4} (K_b)$	3.3
Fluoride ion	$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^{-11} (K_b)$	10.8
Iodide ion	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{OH}^-$	$3.2 \times 10^{-24} (K_b)$	23.5
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5.0 \times 10^{-4} (K_b)$	3.3
Nitrate ion	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{OH}^-$	$4.0 \times 10^{-16} (K_b)$	15.4
Nitrite ion	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$	$2.2 \times 10^{-11} (K_b)$	10.7
Oxalate ion	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$	$1.6 \times 10^{-10} (K_b)$	9.8
Permanganate ion	$\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HMnO}_4 + \text{OH}^-$	$5.0 \times 10^{-17} (K_b)$	16.3
Phosphate ion (ortho)	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	$5.0 \times 10^{-2} (K_{b1})$	1.3
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	$1.6 \times 10^{-7} (K_{b2})$	6.8
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	$1.3 \times 10^{-12} (K_{b3})$	11.9
Silicate ion (meta)	$\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{OH}^-$	$1.6 \times 10^{-3} (K_{b1})$	2.8
	$\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$	$3.1 \times 10^{-6} (K_{b2})$	4.5
Sulfate ion	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$	$8.0 \times 10^{-13} (K_{b1})$	12.1
Sulfite ion	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$	$1.3 \times 10^{-8} (K_{b1})$	7.1
	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$	$6.3 \times 10^{-13} (K_{b2})$	12.2
Sulfide ion	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	$7.7 \times 10^{-2} (K_{b1})$	1.1
	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	$1 \times 10^{-7} (K_{b2})$	7.0
Thiocyanate ion	$\text{NCS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNCS} + \text{OH}^-$	Very small (K_b)	Large
Thiosulfate ion	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$	$3.1 \times 10^{-12} (K_{b1})$	11.5
Triethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$5.8 \times 10^{-4} (K_b)$	3.2
Trimethylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$5.3 \times 10^{-5} (K_b)$	4.3

* Constants for molecular bases are indicated as K_b ; those for anionic bases as K_{b1} . Again the K_b notation is a conventional emphasis upon hydrolysis as a name for a reaction described by the type equation

$$\text{A}^{n-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^{(n-1)-} + \text{OH}^-$$

The solubility-product-constant data for metal hydroxides (Appendix E) are pertinent also.

Fonte: T. Moeller and R. O'Connor "Ions in Aqueous Systems", MacGraw-Hill, New York (1972), p. 306

Anexo B: Tabela das regras de solubilidade

Tabela 1. Regras de Solubilidade para Compostos Inorgânicos

Compostos Solúveis	Exceções
Compostos de elementos do Grupo I (metais alcalinos e íon amônio - NH_4^+)	Alguns compostos de Li^+ , KClO_4 e NH_4ClO_4
Cloreto (Cl^-), Brometo (Br^-) e Iodeto (I^-)	Hg_2^{2+} , Ag^+ e Pb^{2+} *
Nitrito (NO_2^-) e Nitrato (NO_3^-)	AgNO_2^*
Perclorato (ClO_4^-) e Clorato (ClO_3^-)	KClO_4 e NH_4ClO_4
Sulfato (SO_4^{2-})	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ e Pb^{2+}
Tiocianato (SCN^-) e Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, Pb^{2+} e Ag^+
Acetato (CH_3CO_2^-)	Hg_2^{2+} e Ag^+
Permanganato (MnO_4^-)	
* Moderadamente Solúvel	
Compostos Pouco Solúveis	Exceções
Sulfeto (S^{2-}), Seleneto (Se^{2-}) e Telureto (Te^{2-})	Metais Alcalinos, NH_4^+ e Metais Alcalinos Terrosos
Óxido (O^{2-}) e Hidróxido (OH^-)	Metais Alcalinos, Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} *
Carbonato (CO_3^{2-}), Sulfito (SO_3^{2-}), Arsenato (AsO_4^{3-}), Arsenito (AsO_3^{3-}), Borato (BO_3^-), Ferrocianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), Ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e Fosfato (PO_4^{3-})	Metais Alcalinos e NH_4^+
Fluoreto (F^-)	Metais Alcalinos, Ag^+ , NH_4^+ e Li^+ *
Cromato (CrO_4^{2-})	Metais Alcalinos, Cu^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+
Silicato (SiO_3^{2-})	Metais Alcalinos

* Moderadamente Solúvel

Bibliografia:

- Russel, J. B.; Química Geral, São Paulo; McGraw Hill do Brasil, 1981.
- Atkins, P. and Jones, L. Chemistry: Molecules, Matter and Change; W.H. Freeman and Co., N. York, 2000.
- Moeller, T. and O'Connor, R. "Ions in Aqueous Systems", MacGraw-Hill, N. York, 1972.

Fonte: Material da disciplina.

Anexo C: Regras práticas para escrever equações iônicas

Regras práticas para escrever equações iônicas:

1. São escritos como íons:

- todos os eletrólitos fortes, por exemplo:

- todos os íons complexos solúveis, por exemplo: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2. São escritos como fórmulas dos compostos:

- todos os sólidos, por exemplo: CuS , AgCl , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
- todos os gases, por exemplo: CO_2 , NO , H_2S .
- todos os eletrólitos fracos solúveis, por exemplo: HCN , CH_3COOH , H_2O , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
- complexos precipitados, por exemplo: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (Hexanitrocobaltato(III) de potássio), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Hexacianoferrato(II) de ferro(III) - Azul da Prússia)
- maioria dos compostos orgânicos solúveis; por exemplo: açúcar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3. É necessário conhecer a solubilidade dos compostos para se expressar a reação corretamente. Devem-se considerar as regras de solubilidade ao se representar estes compostos corretamente como íons ou fórmulas.

Convenções adotadas

A rigor, um sistema estará sempre em equilíbrio. No entanto, adotaremos como convenção a **flecha simples** ' $\rightarrow$ ', sempre que o equilíbrio estiver favorecendo a formação dos produtos como nas reações de neutralização, precipitação quando se usa excesso de reagente, alguns casos de complexação, ou reações com evolução de gás envolvendo aquecimento.

Exemplos:

Neutralização:

Precipitação:

Complexação:

Evolução de gás:

Reações com aquecimento:

Anexo C: Regras práticas para escrever equações iônicas

A flecha do tipo ' $\rightleftharpoons$ ' será utilizada em reações de equilíbrios ácido base, precipitação, complexação, etc.

Exemplos:

Equilíbrio ácido-base:

Equilíbrio de solubilidade:

Equilíbrio de complexação:

Fonte: Material da disciplina.

Anexo D: Tabela das constantes de solubilidade dos cátions do grupo II

Constantes de produtos de solubilidade (K_{ps}) de algumas substâncias de cátions do grupo II, a 25° C				
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
OH^-	$5,61 \times 10^{-12}$	$5,02 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4} *$
CO_3^{2-}	$6,82 \times 10^{-6}$	$3,36 \times 10^{-9}$	$5,60 \times 10^{-10}$	$2,58 \times 10^{-9}$
$C_2O_4^{2-}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-9}$	$5,6 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$
SO_4^{2-}	-	$4,93 \times 10^{-5}$	$3,44 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-10}$
CrO_4^{2-}	-	$7,1 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-10}$

*Ba(OH)₂.8H₂O

Fonte: Material da disciplina.

Anexo E: Tabela dos valores de Kps para os sulfetos do grupo III e IV

Grupo III		Grupo IV	
		SnS	$1,0 \times 10^{-25}$
		SnS ₂	$< 10^{-60}$
MnS	$2,5 \times 10^{-13}$	Sb ₂ S ₃	$5,0 \times 10^{-51}$
NiS	$3,3 \times 10^{-19}$	As ₂ S ₃	$2,1 \times 10^{-21}$
CoS	$4,0 \times 10^{-21}$	Bi ₂ S ₃	$1,6 \times 10^{-72}$
ZnS	$1,0 \times 10^{-21}$	CdS	$8,2 \times 10^{-27}$
		CuS	$6,3 \times 10^{-36}$
		HgS	$1,6 \times 10^{-52}$

Fonte: Material da disciplina.

REFLETINDO SOBRE O CASO CELOBAR®

Matthieu Tubino* e José de Alencar Simoni

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 9/11/05; aceito em 6/4/06; publicado na web em 31/10/06

REFLECTING ON THE CELOBAR® CASE. By mid 2003, the Brazilian people accompanied astonished, in the press, the news about the death of more than 20 persons due to ingestion of a pharmaceutical product containing a suspension of barium sulfate (Celobar®) commonly used as a radiological contrast. Analysis of the product indicated the presence of barium carbonate (about 13% weight/weight) which reacts easily with the hydrochloric acid in the stomach liberating barium ions, a severe poison. In this article, we briefly discuss the possible economic, personal and technical causes that led to this disaster.

Keywords: Celobar; barium sulfate; radiological contrast.

Em meados de 2003, a população brasileira acompanhou, alarmada, o noticiário sobre a morte de mais de 20 pessoas após terem ingerido o produto Celobar®, usado para fins de contraste em exames radiológicos.

Este produto, assim como outros, provenientes de fabricantes diversos, consiste essencialmente em uma suspensão de sulfato de bário em água. Embora os íons bário sejam extremamente tóxicos ao organismo humano, a ingestão desta suspensão é inócua. Os sintomas do envenenamento por bário são dores abdominais, diarreia, vômitos, náuseas, agitação, ansiedade, astenia, lipotímia (desmaio), sudorese, tremores, fibrilação (tremor) muscular, hipertonia (aumento da tensão) dos músculos da face e pescoço, dispnéia (dificuldade respiratória), arritmia cardíaca, parestesias (desordens nervosas caracterizadas por sensações anormais e alucinações sensoriais) de membros inferiores e superiores, crises convulsivas, coma. Como o sulfato de bário é pouquíssimo solúvel ($K_{ps} \approx 1 \times 10^{-10}$ a 25 °C) em água e (fato importante) não se dissolve mesmo na presença de ácidos, passa pelo aparelho digestivo e é eliminado juntamente com as fezes, sem que quantidade importante de íons bário seja absorvida pelo corpo.

O que ocorreu, então, no fatídico caso Celobar® que levou a óbito tantas pessoas?

Colhendo informações na imprensa, através da internet, tentamos fazer uma avaliação do caso, procurando entender o acontecido. Foi feita a busca usando simplesmente a palavra chave Celobar®. Como resultado da busca, foram encontrados muitos endereços relacionados com jornais, revistas, etc. No entanto, as informações apresentaram-se repetitivas, nem sempre sendo óbvia, de modo geral, a fonte original. Deste modo optamos por apresentar o mínimo de citações no texto. Evidentemente, nem sempre as informações são suficientemente esclarecedoras e exatas, o que dificulta a compreensão. Mesmo assim é possível levantar uma série de hipóteses que, a nosso ver, levam a importantes indagações a respeito da qualidade do ensino de Química no nível médio e, mesmo, no superior. Não é possível, no entanto, afirmar com base nas notícias, que

todos os profissionais responsáveis fossem de nível superior.

Não cabe a nós o julgamento dos indivíduos envolvidos no fatídico evento. A sociedade possui os meios legais para esta tarefa. Pretendemos apenas fazer uma rápida análise, principalmente do ponto de vista químico, que nos permita inferir o que pode ter acontecido no que se refere aos procedimentos técnicos.

Uma das primeiras perguntas que surgem na nossa mente é: “Como pode acontecer este desastre se a empresa fabricante do Celobar® já dominava o processo de produção?”

Ao contrário do que vinha fazendo rotineiramente, ou seja, comprando o sulfato de bário já pronto de um dos poucos fabricantes mundiais, apenas preparando a suspensão, o laboratório farmacêutico resolveu sintetizá-lo a partir de carbonato de bário.

Surgem aí duas outras perguntas: “O que levou o laboratório a tentar a fabricação do sulfato de bário?” “Como pôde haver erro em uma síntese, em princípio, tão simples, e que erro foi esse?”

Em um caso tão absurdo como este do Celobar®, toda suposição é válida, por mais ridícula que possa parecer, do erro ou do acúmulo de erros que podem ter contribuído para o desastre final.

Para responder à primeira pergunta somos levados a levantar duas hipóteses: a) intenção de gastar menos com a matéria-prima de modo a aumentar os lucros; b) falta de matéria-prima.

Na imprensa foi noticiado² que o laboratório teria tentado a síntese de modo a aumentar os lucros. Chega-se a estimar a economia que seria feita em R\$ 0,50 (cinquenta centavos de real) por kg de sulfato de bário. O articulista faz este cálculo baseando-se no preço pago por 600 kg de carbonato de bário comprados no mercado nacional (R\$ 1.800,00) e no preço que seria pago por 600 kg de sulfato de bário importado (R\$ 2.100,00). Daí a diferença de R\$ 300,00, ou R\$ 0,50 por kg. O autor do artigo esqueceu-se de vários itens que entram na avaliação dos custos, tendo apenas feito um cálculo linear. Sem levarmos em conta as despesas operacionais, observamos que o jornalista não considerou a quantidade de matéria em mol, ou seja, 1 mol de BaCO_3 ($M = 197,3 \text{ g mol}^{-1}$) não tem a mesma massa que um mol de BaSO_4 ($M = 233,4 \text{ g mol}^{-1}$). Mas o cálculo do articulista é, relativamente, um fato sem importância e não faz parte do desastre. Apenas foi citado para mostrar que o conceito de quantidade de matéria em mol não é algo que seja conhecido pelas pessoas, mesmo daquelas que estudaram Química no nível médio. De qualquer modo, com base nestes dados, fica evidente que a tentativa de síntese

*Parcialmente apresentado no 13º. Encontro Nacional de Química Analítica, Niterói – RJ, 2005, sob o título *O caso Celobar® e o Ensino de Química (Analítica)*.

*e-mail: tubino@iqm.unicamp.br

se não foi feita com fins de economia. O sulfato de bário sintetizado acabaria custando muito mais caro que o importado. Assim, a hipótese *a* está descartada.

A hipótese *b* considera a possibilidade de que estava havendo escassez da matéria-prima. De fato, noticiou-se que o laboratório farmacêutico não teria pago um lote de 6 t comprado em fevereiro de 2002. Isto, com certeza, deve ter provocado o corte no fornecimento. Este corte, evidentemente, deve ter-se estendido por todos os possíveis fornecedores. Fica claro, então, que a hipótese *b* é bastante plausível. Mesmo não havendo falta de sulfato de bário no mercado, de fato, para este laboratório a falta provavelmente se configurou. Não sabemos o que levou ao não-pagamento do lote importado, mas está evidente que o desastre teve início, provavelmente, em motivos econômicos. Este tipo de “script” é bem conhecido.

Vamos tentar responder à pergunta: “Como pôde haver erro em uma síntese, em princípio, tão simples, e que erro foi esse?”

Observam-se nas informações da imprensa alguns dados importantes. Em primeiro lugar, é dito que os 600 kg de carbonato de bário teriam sido usados para sintetizar 595 kg de sulfato de bário. Ora, se o carbonato de bário usado para síntese estivesse puro (inclusive anidro), deveriam ter sido obtidos cerca de 710 kg de sulfato, uma vez que o rendimento desta síntese (se bem feita) chega perto dos 100%. O que levou os técnicos, que realizaram a síntese, a considerar que o rendimento obtido estava bom? Supuseram perdas ao longo das operações ou será que acharam que a estequiometria da reação levava mesmo a este resultado? Suposição absurda? Ora, para quem não sabe estequiometria, e muito menos entende o que é mol, 1,0 g de uma substância quando transformada em outra deve gerar 1,0 g desta nova. É exatamente o mesmo erro feito pelo jornalista ao calcular a suposta economia de R\$ 0,50 por kg. Assim, 595 kg de sulfato de bário significariam um rendimento de 99,2%, ou seja, muito bom. Os 0,8% seriam perdas operacionais (talvez até erro da balança), de modo que todo o carbonato teria sido transformado em sulfato.

Segundo a imprensa, a síntese do sulfato de bário teria sido feita pela simples adição de ácido sulfúrico sobre o carbonato. Não conhecemos a concentração do ácido usado. Talvez tenha sido usado o concentrado. Nunca se sabe! Um frasco de ácido sulfúrico concentrado (95 a 98%) corresponde a cerca de 18 mol por L. Sendo a proporção de 1 mol de carbonato de bário para 1 mol de ácido sulfúrico, seriam necessários aproximadamente 169 L de ácido concentrado para transformar 600 kg de carbonato de bário (3,041 mol) completamente em sulfato de bário. Sem dúvida uma operação arriscada. Mas, é possível que o ácido tenha sido previamente diluído. Não há informações a respeito. O que se sabe, pela análise feita no produto final, é que ele continha carbonato de bário. Em outras palavras, a reação do ácido com carbonato não foi completa. Segundo o laudo emitido pela Fiocruz², havia, no lote de Celobar[®] em questão, em massa (m/m) 13,2% ($6,69 \times 10^{-2}$ mol em 100 g) de carbonato de bário e 44,7% ($1,92 \times 10^{-2}$ mol em 100 g) de sulfato de bário. Isto significa uma relação molar de 1:2,9 aproximadamente. Em outras palavras, para cada três íons de bário na forma de BaSO_4 havia, na suspensão, um íon bário na forma de carbonato de bário: uma bomba!

O que teria acontecido? Falta de ácido? Falta de agitação, já que para ocorrer a reação os reagentes devem entrar em contato? Mesmo que nenhuma dessas hipóteses seja verdadeira, devemos lembrar que o sulfato de bário é insolúvel (pouquíssimo solúvel) em água. O mesmo pode ser dito do carbonato ($K_{ps} \approx 5 \times 10^{-9}$)¹. Deste modo, quer a

reação tenha sido feita em solução diluída do ácido, quer tenha sido feita adicionando-se o ácido concentrado sobre o carbonato de bário, ela deve ter ocorrido, de início, na superfície das partículas do carbonato, tendendo a formar uma camada protetora de sulfato de bário (um microencapsulamento). Fazendo-se um simples teste em tubo de ensaio, onde se goteja ácido sulfúrico concentrado sobre carbonato de bário, percebe-se que, depois de cessada a efervescência, o aspecto visual do precipitado é muito diferente do de sulfato de bário preparado a partir de uma solução contendo íons bário. Esta observação reforça a hipótese da formação da camada protetora.

O “sulfato de bário” assim preparado, contendo carbonato de bário, deve ter sido lavado com água, filtrado e, então, submetido a diversos procedimentos para a preparação da emulsão a ser usada como contraste radiológico. Neste procedimento, a camada protetora de sulfato sobre o carbonato deve ter sido rompida, pelo menos em parte. Assim, ao ser ingerido o Celobar[®], na presença de ácido clorídrico no estômago a 37 °C, ocorreu dissolução de carbonato de bário liberando íons bário que, logo a seguir, foram absorvidos pelo trato intestinal levando ao envenenamento.

A farmacêutica da empresa confirmou, em depoimento à polícia, que o lote comprometido do Celobar[®] foi reprovado por ela antes de ir para o mercado, porque foi constatada contaminação bacteriana acima do limite permitido. Surgem duas novas perguntas – 1: Será que ela liberaria o lote se não houvesse constatado a contaminação bacteriana? 2: De quem era a obrigação de fazer o teste da presença de íons bário que está previsto, por ex., na Farmacopéia Britânica⁴, para suspensões de sulfato de bário?

O teste para verificar a existência de íons bário solúveis em suspensão de sulfato de bário consiste, em resumo: tratar 10 g de uma suspensão de sulfato de bário com 10 mL de solução 2,0 mol L⁻¹ de HCl e 90 mL de água. Ferver por 10 min, resfriar e filtrar. Lavar o resíduo com um pouco de água, recolhendo o filtrado sobre o anterior. Completar para 100 mL com água. Evaporar cuidadosamente 50 mL da solução à secura evitando respingos. Adicionar 0,1 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹ e 10 mL de água quente ao resíduo e filtrar. O filtrado deve ser totalmente transparente. Adicionar 0,5 mL de ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ e esperar 30 min. A solução deve permanecer totalmente transparente. Em caso contrário, a suspensão contém íons bário solúveis e, portanto, está reprovada.

Um teste tão fácil e tão barato que, com certeza, não foi feito. Uma síntese, em princípio, tão simples e um produto comercial com conseqüências tão funestas. Ao que parece houve falta de conhecimentos fundamentais em Química. Por quê? Onde estão as causas de tal desconhecimento? Haverá alguma relação deste caso com rumo que está tomando o Ensino de Química e o perfil dos profissionais formados? Devemos meditar seriamente sobre isto!

REFERÊNCIAS

1. Baccan, N.; de Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2ª ed., Ed. da UNICAMP: Campinas & Ed. Edgar Blücher Ltda: São Paulo, 1985, p. 238.
2. Fernandes, N.; Vieira, T.; “Por um punhado de dólares” em *Época*, Editora Globo, N° 265 de 16/06/2003, p.46-50.
3. <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2003/180603.htm>; http://portal.saude.gov.br/portal/saude/visualizar_texto.cfm?idtxt=21296, acessadas em Janeiro 2006.
4. *British Pharmacopoeia*, The Stationery Office, 2005, vol. I, p. 205-206.

O Conceito de Solução Tampão

Antonio Rogério Fiorucci, Márlon Herbert Flora Barbosa Soares
e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Atualmente, os livros didáticos de química do ensino médio têm apresentado o conceito de solução tampão inserido no contexto do equilíbrio químico. No entanto, um entendimento conceitual da capacidade tamponante não é alcançado plenamente, devido a ausência de uma associação com os conceitos de equilíbrio e do princípio de Le Chatelier. Este artigo apresenta o desenvolvimento histórico do conceito de solução tampão, uma breve contextualização e uma discussão em termos de equilíbrio químico.

► solução tampão, equilíbrio químico, capacidade tamponante ◀

Recebido em 23/10/00, aceito em 19/4/01

Histórico

18

O conceito original de ação tamponante surgiu de estudos bioquímicos e da necessidade do controle do pH em diversos aspectos da pesquisa biológica, como por exemplo em estudos com enzimas que têm sua atividade catalítica muito sensível a variações de pH. Neste contexto, em 1900, Fernbach e Hubert, em seus estudos com a enzima *amilase*, descobriram que uma solução de ácido fosfórico parcialmente neutralizado agia como uma "proteção contra mudanças abruptas na acidez e alcalinidade". Esta resistência à mudança na concentração hidrogeniônica livre de uma solução foi então descrita por estes pesquisadores como "ação tampante" (do inglês *buffering*). Seguindo esta constatação, em 1904, Fels mostrou que o uso de misturas de ácidos fracos com seus sais (ou de bases fracas com seus sais) permitia a obtenção de soluções cuja acidez (ou basicidade) não era alterada pela presença de traços de impurezas ácidas ou básicas na água ou nos sais utilizados na sua preparação, em decorrência de dificuldades ex-

perimentais tais como a ausência de reagentes e de água com elevado grau de pureza.

O conceito de pH foi introduzido por Sørensen em 1909, com o intuito de quantificar os valores de acidez e basicidade de uma solução. Ainda neste ano, Henderson apontou o papel fundamental do íon bicarbonato (monodrogenocarbonato, segundo a IUPAC) na manutenção da concentração hidrogeniônica do sangue, a qual podia ser definida pela equação:

$$[H^+] = K [H_2CO_3]/[HCO_3^-] \quad (1)$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação da primeira ionização do ácido carbônico (H_2CO_3). Esta constante K é

O conceito de pH foi introduzido por Sørensen em 1909, com o intuito de quantificar os valores de acidez e basicidade de uma solução

a constante de equilíbrio químico a uma dada temperatura e fornece uma maneira de descrever quantitativamente os equilíbrios. K representa o quociente dos diferentes valores de concentração das espécies, o qual tem um valor, constante no equilíbrio, independente da concentração das espécies, mas dependente da temperatura. Esta constante para a temperatura corporal (37 °C) é diferente da padrão, para

25 °C, geralmente tabelada.

Segundo estes estudos, a um acréscimo de ácido carbônico (ou outros ácidos, como o láctico) na circulação, segue-se uma diminuição do pH sanguíneo, a menos que ocorra uma elevação proporcional de bicarbonato, de modo a manter constante a razão $[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$.

Em 1916, Hasselbach colocou em forma logarítmica a equação de Henderson, simplificando a sua aplicabilidade na área clínica:

$$pH = pK + \log ([HCO_3^-]/[H_2CO_3]) \quad (2)$$

Tampões de ocorrência natural e industrial: contextualização

Quase todos os processos biológicos são dependentes do pH; uma pequena variação na acidez produz uma grande variação na velocidade da maioria destes processos.

O pH do sangue de mamíferos é um reflexo do estado do balanço ácido-base do corpo. Em condições normais, o pH é mantido entre 7,35 e 7,45 devido a uma série de mecanismos complexos que compreendem produção, tamponamento e eliminação de ácidos pelo corpo (Perrin e Dempsey, 1974). Um papel importante neste equilíbrio é desempenhado por sistemas inorgânicos, tais como $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-$, e grupos orgânicos ácidos e básicos, principalmente de proteínas.

A seção 'Conceitos científicos em destaque' tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de química.

Uma diminuição (acidose) ou aumento (alcalose) do pH do sangue pode causar sérios problemas e até mesmo ser fatal. A acidose metabólica é a forma mais frequentemente observada entre os distúrbios do equilíbrio ácido-base. Pode ser causada por diabetes grave, insuficiência renal, perda de bicarbonato por diarreia e hipoxia ou isquemia, durante, por exemplo, exercício físico intenso. Uma compensação natural da acidose metabólica pelo corpo é o aumento da taxa de respiração, fazendo com que mais CO_2 seja expirado.

Tecidos vivos de plantas também são tamponados, embora menos intensamente. O pH normal em tecidos vegetais varia entre 4,0 e 6,2. Nestes tecidos, os principais tampões são fosfatos, carbonatos e ácidos orgânicos, como o málico, cítrico, oxálico, tartárico e alguns aminoácidos.

Dentre os fluidos biológicos, a saliva também constitui uma solução tampão, com a função de neutralizar os ácidos presentes na boca, evitando o desenvolvimento de bactérias que formam a placa bacteriana. O pH normal da saliva varia entre 6,4 e 6,9 no intervalo entre as refeições e de 7,0 a 7,3 enquanto comemos.

A capacidade tamponante em sistemas biogeoquímicos pode ser fator decisivo em impactos ambientais. Um estudo interessante sobre o impacto da chuva ácida sobre lagos da região das Montanhas Adirondack, área de Nova Iorque, revelou que lagos sobre áreas ricas em calcário são menos suscetíveis a acidificação devido à considerável capacidade tamponante das águas destes lagos (Skoog *et al.*, 1996; Wright e Gjessing, 1976). O carbonato de cálcio presente no solo destas regiões reage com os íons hidrônio presentes na água, provenientes em grande parte da chuva ácida:

levando à formação de um sistema tampão $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$.

O solo também age como um tam-

pão e resiste às mudanças em pH, mas a sua capacidade tamponante depende do seu tipo. Tal propriedade advém da capacidade de trocar cátions com o meio. Esta troca é o mecanismo pelo qual K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e metais essenciais, a níveis de traço, são disponibilizados às plantas. O processo de absorção de íons metálicos do solo pelas raízes das plantas e sua consequente troca por íons H^+ , aliado à lixiviação de cálcio, magnésio e outros íons do solo por água contendo ácido carbônico, tende a tornar ácido o solo (Manahan, 1994):

O balanço de H^+ no solo (produção através das raízes contra o consumo pelo intemperismo) é delicado e pode ser afetado pela deposição ácida. Se a taxa de intemperismo iguala-se ou excede a taxa de liberação de H^+ pelas plantas, como seria o caso de um solo calcáreo, o solo manterá um tampão em cátions básicos (Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} e etc.). Por outro lado, em solos "ácidos", a taxa de liberação de H^+ pelas plantas pode exceder a taxa de consumo de H^+ pelo intemperismo e causar uma acidificação progressiva do solo (Stumm, 1992; Stumm e Schnoor, 1995).

Na indústria de alimentos, alguns ácidos e bases (ácido cítrico, ácido adípico, bicarbonato de sódio, ácido láctico, tartarato ácido de potássio, ácido fosfórico) são usados como agentes de processamento para o controle da acidez e alcalinidade de muitos produtos alimentícios. Dependendo da quantidade desses aditivos e da acidez ou alcalinidade do alimento antes da adição destes compostos, pode ocorrer a formação de sistemas tampões ou estes simplesmente funcionam como agentes neutralizantes. Estes tipos de aditivos são usados em gelatinas, fermento, processamento de queijo e em bebidas refrigerantes (Snyder, 1995).

Em alguns casos, a própria solução tampão (ácido láctico/lactato de sódio) é adicionada ao alimento, com a função

de agente conservante, evitando a deterioração por bactérias e outros microrganismos (Zeitoun e Debevere, 1992). Neste caso, as substâncias do tampão são utilizadas como agentes antimicrobianos mantendo o alimento com o pH baixo e consequentemente evitando o desenvolvimento de microrganismos, como fungos e bactérias.

Solução tampão: definição contemporânea

Hoje, o conceito de tampão é aplicado nas diversas áreas do conhecimento. Bioquímicos utilizam tampões devido às propriedades de qualquer sistema biológico ser dependente do pH; além disso, em química analítica e industrial, o controle adequado do pH pode ser essencial na determinação das extensões de reações de precipitação e de eletrodeposição de metais, na efetividade de separações químicas, nas sínteses químicas em geral e no controle de mecanismos de oxidação e reações eletroquímicas.

Uma definição mais abrangente foi apresentada, recentemente, por Harris (1999): *uma solução tamponada resiste a mudanças de pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando uma diluição ocorre.*

Embora haja outros tipos de solução tampão, estas soluções são constituídas geralmente de uma *mistura de um ácido fraco e sua base conjugada* (exemplo: ácido acético e acetato de sódio), ou da *mistura de uma base fraca e seu ácido conjugado* (exemplo: amônia e cloreto de amônio).

Solução tampão: equilíbrio químico e princípio de Le Chatelier

Uma solução tampão pode ser preparada misturando-se uma solução de ácido fraco com uma solução do seu sal (base conjugada). Analisemos o que ocorre, em termos de equilíbrio químico, após esta mistura.

Quando misturamos A mols de ácido fraco (ou de base fraca) com B mols de sua base conjugada (ou de ácido conjugado), a quantidade de matéria do ácido (ou base) permanecerá, no equilíbrio químico, próximo de A e a quantidade de matéria da base conjugada (ou ácido conjugado) próximo de B.

Para entender porque isto ocorre

Dentre os fluidos biológicos, a saliva também constitui uma solução tampão, com a função de neutralizar os ácidos presentes na boca, evitando o desenvolvimento de bactérias que formam a placa bacteriana

desta forma, analisemos como exemplo as reações de ionização de um ácido fraco e de hidrólise de sua base conjugada em termos do princípio de Le Chatelier.

Consideremos um ácido fraco (ex.: ácido acético, HAc, com $K_a = 1,74 \times 10^{-5}$) e sua base conjugada (ex.: íon acetato, Ac^- com $K_b = K_w/K_a = 5,75 \times 10^{-10}$). O baixo valor de K_a equivale a dizer que quando se prepara uma solução 0,2 mol L^{-1} de ácido acético a 25 °C, para cada 1000 moléculas de ácido acético, apenas 9 estão ionizadas de acordo com a reação abaixo:

Portanto, o ácido acético ioniza-se muito pouco, e a adição de um sal de acetato à solução fará com que a ionização do ácido acético seja ainda menor, devido ao *efeito do íon comum* (acetato), que deslocará o equilíbrio de dissociação do ácido acético no sentido de formação do mesmo, e não da ionização.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para o íon acetato (Ac^-), quando se prepara uma solução 0,10 mol L^{-1} destes íons. Nestas condições, devido ao baixo valor de sua constante de hidrólise (K_b), a solução apresenta 75 ânions Ac^- hidrolisados para cada 10000 ânions Ac^- em solução, a 25 °C, de acordo com a reação:

Similarmente, o íon acetato reage muito pouco com a água e a adição de ácido acético fará com que o acetato reaja ainda menos devido ao deslocamento da reação de hidrólise no sentido de formação do acetato, ou seja, reprimindo a hidrólise.

Portanto, se por exemplo 0,10 mol de acetato de sódio + 0,2 mol de ácido acético forem dissolvidos em 1 L de água, a solução resultante apresentará aproximadamente uma concentração de 0,10 mol L^{-1} de acetato de sódio e 0,2 mol L^{-1} de ácido acético em equilíbrio químico na solução.

pH de uma solução tampão

O pH de uma solução tampão pode ser estimado pela equação de Henderson-Hasselbalch, que é uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de ionização de um ácido fraco (HA) ou de hidrólise de um ácido conjugado (BH^+) de uma base fraca (B). Respectivamente, representamos os equilíbrios químicos destas soluções tampão pelas equações químicas:

E pelas suas respectivas constantes de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} \quad (9)$$

Rearranjando as expressões anteriores, temos as concentrações hidrogeniônicas definidas como:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (10)$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Aplicando o logaritmo negativo em ambos os lados, temos:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (11)$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (12)$$

Aplicando a definição de pH, obtemos finalmente a equação de Henderson-Hasselbalch para os dois tipos de soluções tampão:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (13)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Estas expressões fornecem o pH de uma solução tampão, sabendo-se a razão entre as concentrações da espécie ácida (ácido fraco, HA, ou ácido conjugado de uma base fraca, BH^+) e da espécie básica (base conjugada de um ácido fraco, A^- , ou base fraca, B).

Pode-se estimar, por exemplo, o pH do sangue em uma situação de acidose respiratória descompensada, através das concentrações em equilíbrio, de HCO_3^- e H_2CO_3 (resultante da associação de gás carbônico e água em plasma sanguíneo). Nestas condições, o plasma sanguíneo apresenta 0,027 mol L^{-1} de HCO_3^- e 0,0025 mol L^{-1} de H_2CO_3 (DEF, 2000/2001). Aplicando-se estes valores na equação:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (14)$$

teremos que a espécie básica, representada por A^- corresponde neste caso ao íon HCO_3^- e a espécie ácida representada por HA refere-se ao H_2CO_3 . Uma vez que o valor de K_a (constante de dissociação do ácido) é de $4,45 \times 10^{-7}$, $pK_a = -\log K_a = 6,10$, à temperatura corporal. Finalmente, substituindo-se os valores citados na equação apresentada, teremos que o pH do sangue no caso apresentado é 7,13, típico caso de acidose.

É importante enfatizar que no caso da ionização da espécie ácida (HA ou BH^+), $pK_a = -\log K_a$, e no caso do ácido conjugado de base fraca (BH^+), $K_a = K_w/K_b$; conseqüentemente, $pK_a = pK_w - pK_b$, e K_b refere-se à ionização de uma base fraca B. Assim, para um tampão NH_3/NH_4Cl , a espécie básica representada por B corresponde à NH_3 e seu ácido conjugado representado por BH^+ corresponde ao cátion NH_4^+ oriundo do sal de cloreto. Sabendo-se que o pK_b da base NH_3 é igual a 4,76, podemos concluir que o pK_a do seu ácido conjugado NH_4^+ é igual a $pK_w - pK_b$, que a 25 °C equivale a $14,00 - 4,76 = 9,24$.

Considerando uma solução tampão NH_3/NH_4Cl , em que ambas as espécies têm concentração de 0,10 mol L^{-1} , pode-se calcular o pH desta solução de acordo com a equação abaixo:

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (15)$$

Lembrando-se que $[B] = [NH_3] = 0,10 \text{ mol } L^{-1}$, que $[BH^+] = [NH_4^+] = 0,10 \text{ mol } L^{-1}$, e que pK_a do íon amônio é 9,24, como obtido anteriormente, teremos o valor de pH desta solução tampão: $pH = 9,24 + \log 1 = 9,24$.

Verifica-se que quando a razão entre as espécies básica e ácida é igual a 1, o pH da solução tampão é idêntico ao pK_a , e quando a razão é menor ou maior que 1, o pH é, respectivamente, menor ou maior que o pK_a .

A capacidade tamponante de uma solução

A capacidade tamponante de uma solução tampão é, qualitativamente, a habilidade desta solução de resistir a mudanças de pH frente a adições de um ácido ou de uma base. Quantitativamente, a capacidade tampão de uma solução é definida como a quantidade de matéria de um ácido forte ou uma base forte necessária para que 1,00 L de solução tampão apresente uma mudança de uma unidade no pH (Skoog *et al.*, 1996).

Esta habilidade em evitar uma mu-

dança significativa no pH é diretamente relacionada à concentração total das espécies do tampão (ácidas e básicas), assim como à razão destas. É verificado que um tampão é mais efetivo a mudanças no pH quando seu pH é igual ao pK_a , ou seja, quando as concentrações das espécies ácida e básica são iguais. A região de pH útil de um tampão é usualmente considerada como sendo de $pH = pK_a \pm 1$.

A razão fundamental de uma solução tampão resistir a mudanças de pH resulta do fato de que íons hidroxônio ou hidroxila quando adicionados a este tipo de solução, reagem quantitativamente com as espécies básicas e ácidas presentes, originando o ácido fraco e a base fraca, respectivamente.

Intuitivamente, é fácil constatar que quanto maior a concentração das espécies do tampão, maior será a quan-

tidade de íons hidroxônio ou íons hidroxila necessários para a conversão completa dessas espécies a ácidos fracos e bases fracas. Ao final desta conversão, a razão entre a espécie predominante e a de menor quantidade do tampão torna-se elevada e a solução deixa de ser um tampão.

Cabe salientar que para o entendimento do conceito de solução tampão é necessário o conhecimento do conceito de ácido e base de Brønsted-Lowry.

Antonio Rogério Fiorucci, licenciado/bacharel em química e mestre em química analítica pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), é doutorando na área de química analítica na UFSCar. **Márlon Herbert Flora Barbosa Soares**, licenciado em química pela Universidade Federal de Uberlândia e mestre em química pela UFSCar, é doutorando em química na UFSCar. **Éder Tadeu Gomes Cavalheiro**, licenciado/bacharel pela USP-Ribeirão Preto e doutor em química analítica pela USP-São Carlos, é docente no Departamento de Química da UFSCar.

Referências bibliográficas

- DEF 2000/2001. *Dicionário de especialidades farmacêuticas*. Jornal Brasileiro de Medicina (Eds.). São Paulo: Editora de Publicações Científicas, 2000. p. 1150.
- HARRIS, D.C. *Quantitative chemical analysis*. 5ª ed. Nova Iorque: W.H. Freeman, 1999. p. 222-233.
- LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L. e COX, M.M. *Princípios de bioquímica*. 2ª ed. Trad. A.A. Simões e W.R.N. Lodi. São Paulo: Sarvier, 1995. p. 71-72.
- MANAHAN, S.E. *Environmental chemistry*. 6ª ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. p. 463-465.
- PERRIN, D.D. e DEMPSEY, B. *Buffer for pH and metal ion control*. Londres: Chapman and Hall, 1974.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M. e HOLLER, F.J. *Fundamentals of analytical chemistry*. 7ª ed. Fort Worth: Saunders College, 1996. p. 205-209.
- SNYDER, C.H. *The extraordinary chemistry of ordinary things*. 2ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995. p. 512-524.
- STUMM, W. *Chemistry of the solid-water interface*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1992. p. 189-191.
- STUMM, W. e SCHNOOR, J. Atmospheric depositions: impacts of acids on lakes. IN: *Physics and chemistry of lakes*. 2ª ed. LERMAN, A.; IMBODEN, D.M.; GAT, J.R. (eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. p. 194-196, 200-202.

- WRIGHT, R.F. e GJESSING, E.T. Acid precipitation: changes in the chemical composition of lakes. *Ambio*, v. 5, p. 219, 1976.
- ZEITOUN, A.A.M. e DEBEVERE, J.M. Decontamination with lactic-acid sodium lactate buffer in combination with modified atmosphere packaging effects on the shelf-life of fresh poultry. *International Journal of Food Microbiology*, v. 16, n. 2, 1992, p. 89.

Para saber mais

- CHAGAS, A.P. O ensino de aspectos históricos e filosóficos da química e as teorias ácido-base do século XX. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 126-133, 2000.
- FAINTUCH, J.; BIROLINI, D. e MACHADO, M.C.C. O equilíbrio ácido-base na prática clínica. São Paulo: Manole, 1977. p. 3-6.
- HAEBISCH, H. *Fundamentos de fisiologia respiratória humana*. São Paulo: EDUSP, 1980. p. 99-101.
- OPHARDT, C.E. e KRAUSE, P.F. Blood buffer demonstration. *Journal of Chemical Education*, v. 60, n. 6, p. 493-494, 1983.

Na internet

- Sobre a importância da capacidade tampão da saliva, consulte os sites: http://www.sosdoutor.com.br/sosodonto/escova_oqueecarlie.htm.
- <http://www.medisa.pt/cd/cap05.htm>.
- Sobre aditivos em alimentos de uma forma geral e a função de ácidos e bases como agentes de processamento, consulte o

artigo *Food additives: what are they?* no site da Universidade Estadual de Iowa: <http://www.oznet.ksu.edu/library/fnt2/ncr438.pdf>.

Um glossário sobre os termos utilizados para aditivos alimentares e uma descrição da função e ação de várias substâncias como aditivos é descrita no site da Universidade de Illinois:

<http://www.foodsafety.ufl.edu/consumer/il/i002.htm>.

Ainda sobre aditivos em alimentos, incluindo a importância de ácidos e bases como conservantes em alimentos, consulte *QMCWEB - Revista Eletrônica do Departamento de Química da UFSC*, n. 39:

<http://www.qmc.ufsc.br/qmcwem/artigos/aditivos.html>

Em relação aos equilíbrios do sistema tampão bicarbonato/ácido carbônico/gás carbônico e seus deslocamentos nas diversas situações de acidose e alcalose, consulte a versão em português do Projeto Biológico da Universidade do Arizona, no site:

http://www.projeto-biologico.arizona.edu/biochemistry/problem_sets/medph.html.

Informações sobre os diversos sistemas tampão envolvidos no controle do pH do sangue podem ser obtidos no site da Universidade de Sydney, Austrália:

http://www.usyd.edu.au/su/anaes/lectures/acidbase_mjb/control.html

Abstract: *The Concept of Buffer Solution* – Currently, high-school chemistry textbooks present the concept of buffer solution in the context of chemical equilibrium. However, a conceptual understanding of buffering capacity is not completely reached due to the absence of an association with the concepts of equilibrium and the Le Chatelier principle. This paper presents the historical development of the concept of buffer solution, a brief contextualization and a discussion involving chemical equilibrium.

Keywords: buffer solution, chemical equilibrium, buffering capacity

Anexo H: Laudo utilizado na atividade sobre o acidente em Mariana (MG)

Tommasi

RELATÓRIO ANALÍTICO PARCIAL

002-63866-96

- 01 -

INFORMAÇÕES DO CLIENTE

Cliente: SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO - BAIXO GUANDU
Endereço: AVENIDA 10 DE ABRIL
Complemento: CxP. 56
Nº: 390 Bairro: Centro
CEP: 29730000 Estado: ES

INFORMAÇÕES DA AMOSTRA

Identificação da Amostra: ÁGUA SUPERFICIAL (LAMA - MARIANA/MG)
Local da Coleta: PONTO 02 - 0 HORA
Data da Coleta: 10/11/2015 Data Recebimento: 10/10/2015
Hora da Coleta: 11:40 Emissão do Relatório: 12/11/2015
Data de Início do(s) Ensaio(s): 10/11/2015
Responsável pela Coleta: Cliente
Identificação da Proposta: 13089/1
Critério de Conformidade: CONAMA 357
Tipo da Amostra: ÁGUA DOCE CLASSE 2

INFORMAÇÕES DE CAMPO

Cond. Ambientais 48h anterior à coleta: Sol
Cond. Ambientais durante coleta: Nublado
Temperatura do Ambiente: Não informado
Observações Relevantes: Não informado

Assinatura Digital: 313425F725042420052D1A144412172A0046252823FC2918142B1922280E122C182B1F162E13259F
Tommasi Analítica LTDA - CNPJ: 04.485.521/0001-37. Av. Luciano da Neves 2016, Divino Espírito Santo, Vila Velha, ES.
CEP: 29107-010 - FONE: 27-3340 8200. www.tommasianalitica.com.br (FO-ANL-162, Rev 01 de 26/12/2012).

1 de 5

RELATÓRIO ANALÍTICO PARCIAL
002-63866-96
- 01 -

RESULTADOS ANALÍTICOS

METAIS

ARSÊNIO TOTAL			2,6394 mg/L	VR: <= 0,01 mg/L
L.Q.: 0,0010 mg/L	Incerteza: 4,16 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
BÁRIO TOTAL			5,385 mg/L	VR: <= 0,7 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 5,09 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
BORO TOTAL			< 0,010 mg/L	VR: <= 0,5 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 6,03 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
CÁDMIO TOTAL			< 0,0010 mg/L	VR: <= 0,001 mg/L
L.Q.: 0,0010 mg/L	Incerteza: 4,96 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
CHUMBO TOTAL			1,03 mg/L	VR: <= 0,01 mg/L
L.Q.: 0,01 mg/L	Incerteza: 5,89 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
COBRE DISSOLVIDO			0,0103 mg/L	VR: <= 0,009 mg/L
L.Q.: 0,0010 mg/L	Incerteza: 9,04 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
FERRO DISSOLVIDO			2,784 mg/L	VR: <= 0,3 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 5,1 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
MERCÚRIO TOTAL			< 0,00010 mg/L	VR: <= 0,0002 mg/L
L.Q.: 0,00010 mg/L	Incerteza: 4,29 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
NÍQUEL TOTAL			1,275 mg/L	VR: <= 0,025 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 4,96 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
PRATA TOTAL			< 0,0010 mg/L	VR: <= 0,01 mg/L
L.Q.: 0,0010 mg/L	Incerteza: 9,18 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
SELÊNIO TOTAL			< 0,010 mg/L	VR: <= 0,01 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 4,93 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
ZINCO TOTAL			2,029 mg/L	VR: <= 0,18 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 4,99 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	
ALUMÍNIO TOTAL			1.405,500 mg/L	
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 8,94 %		Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
ANTIMÔNIO TOTAL			0,2560 mg/L	VR: <= 0,005 mg/L
L.Q.: 0,0010 mg/L	Incerteza: 10,24 %		Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
CROMO TOTAL			3,484 mg/L	VR: <= 0,05 mg/L
L.Q.: 0,010 mg/L	Incerteza: 4,91 %		Método: POP-FQ-081 Rev 03	

Assinatura Digital: 313425F725042420052D1A144412172A0046252823FC2918142B1922280E122C182B1F162E13259F
Tommasi Analítica LTDA - CNPJ: 04.485.521/0001-37. Av. Luciano da Neves 2016, Divino Espírito Santo, Vila Velha, ES.
CEP: 29107-010 - FONE: 27-3340 8200. www.tommasianalitica.com.br (FO-ANL-162, Rev 01 de 26/12/2012).

Tommasi

RELATÓRIO ANALÍTICO PARCIAL
002-63866-96
- 01 -

COBALTO TOTAL			0,568 mg/L	VR: <= 0,05 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 7,61 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
FERRO TOTAL			3.914,900 mg/L	
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 5,1 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
MANGANÊS TOTAL			61,221 mg/L	VR: <= 0,1 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 4,94 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
VANÁDIO TOTAL			3,734 mg/L	VR: <= 0,1 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 6,24 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
URÂNIO			< 0,010 mg/L	VR: <= 0,02 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 10,34 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
FÓSFORO TOTAL			35,190 mg/L	VR: AMB. LÊNTICOS: ATÉ 0,03 mg/L AMB. INTERMEDIÁRIOS: ATÉ 0,05 mg/L AMB.LÓTICO E TRIBUTÁRIOS DE AMB. INTERM.:ATÉ 0,1 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 5,14 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
LÍTIO TOTAL			0,254 mg/L	VR: <= 2,5 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 5,16 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
BERÍLIO TOTAL			< 0,0010 mg/L	VR: <= 0,04 mg/L
L.Q.:	0,0010 mg/L	Incerteza: 9,72 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	
ALUMÍNIO DISSOLVIDO			1,752 mg/L	VR: <= 0,1 mg/L
L.Q.:	0,010 mg/L	Incerteza: 8,35 %	Método: USEPA 3015A, SMEWW 3120B	

Legenda: UFC=Unidade Formadora de Colônia; NMP=Número Mais Provável; LQ=Limite de Quantificação; NA=Não se aplica
RNFT=Sólidos Suspensos Totais ; NI=Não Informado; VA=Virtualmente Ausente; VP=Virtualmente Presente; VR=Valor de Referência.

CONTROLE DE QUALIDADE DO(S) ENSAIO(S)

Branco

Análise	Resultado	LQ
ARSÊNIO TOTAL	< 0,0010 mg/L	0,0010 mg/L
BÁRIO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
BORO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
CÁDMIO TOTAL	< 0,0010 mg/L	0,0010 mg/L
CHUMBO TOTAL	< 0,01 mg/L	0,01 mg/L
MERCÚRIO TOTAL	< 0,00010 mg/L	0,00010 mg/L
NÍQUEL TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L

Assinatura Digital: 313425F725042420052D1A144412172A0046252823FC2918142B1922280E122C182B1F162E13259F
Tommasi Analítica LTDA - CNPJ: 04.485.521/0001-37. Av. Luciano da Neves 2016, Divino Espírito Santo, Vila Velha, ES.
CEP: 29107-010 - FONE: 27-3340 8200. www.tommasianalitica.com.br (FO-ANL-162, Rev 01 de 26/12/2012).

RELATÓRIO ANALÍTICO PARCIAL

002-63866-96

- 01 -

PRATA TOTAL	< 0,0010 mg/L	0,0010 mg/L
SELÊNIO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
ZINCO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
ALUMÍNIO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
ANTIMÔNIO TOTAL	< 0,0010 mg/L	0,0010 mg/L
CROMO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
COBALTO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
FERRO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
MANGANÊS TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
VANÁDIO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
URÂNIO	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
FÓSFORO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
LÍTIO TOTAL	< 0,010 mg/L	0,010 mg/L
BERÍLIO TOTAL	< 0,0010 mg/L	0,0010 mg/L

Recuperação

Análise

Recuperação (%)

ARSÊNIO TOTAL	98,55
BÁRIO TOTAL	81,68
BORO TOTAL	88,67
CÁDMIO TOTAL	104,22
CHUMBO TOTAL	102,0
MERCÚRIO TOTAL	97,60
NÍQUEL TOTAL	99,18
PRATA TOTAL	85,32
SELÊNIO TOTAL	111,19
ZINCO TOTAL	107,02
ALUMÍNIO TOTAL	108,70
ANTIMÔNIO TOTAL	97,24
CROMO TOTAL	88,08
COBALTO TOTAL	100
FERRO TOTAL	88,86
MANGANÊS TOTAL	95,84
VANÁDIO TOTAL	86,66
URÂNIO	90,81
FÓSFORO TOTAL	103,96
LÍTIO TOTAL	96,80
BERÍLIO TOTAL	91,12

AMOSTRAGEM

Quando a coleta é realizada pelo cliente o plano de amostragem é de responsabilidade do mesmo. Quando o Tommasi Analítica é responsável pela coleta, o plano de amostragem é realizado no FO-ANL-074 baseado na NIT-DICLA-057. Para a retirada das amostras o Tommasi Analítica utiliza o "POP-ANL-010 Procedimento de amostragem" e o "POP-ANL-011 Procedimento de Amostragem em Poços de Monitoramento" baseados no Guia de Coleta e Preservação de amostras de água, CETESB,

Assinatura Digital: 313425F725042420052D1A144412172A0046252823FC2918142B1922280E122C182B1F162E13259F

Tommasi Analítica LTDA - CNPJ: 04.485.521/0001-37. Av. Luciano da Neves 2016, Divino Espírito Santo, Vila Velha, ES.

CEP: 29107-010 - FONE: 27-3340 8200. www.tommasianalitica.com.br (FO-ANL-162, Rev 01 de 26/12/2012).

RELATÓRIO ANALÍTICO PARCIAL**002-63866-96****- 01 -**

1987, no SMEWW 22 ed., 2012 e na ABNT NBR 15847-Amostragem de água sub. em poços de monitoramento-métodos de purga, 07/2010.

EXECUÇÃO DOS ENSAIOS

Para as amostras ambientais, o Tommasi Analítica garante que todas as análises foram executadas dentro do prazo de validade de cada parâmetro, de acordo com cada matriz, segundo: ABNT NBR 9898 - Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes líquidos e corpos receptores; ABNT NBR 10007 Amostragem de Resíduos Sólidos; Projeto CETESB - GTZ - Amostragem do solo (6300 e 6310 de 11/1999) e SMEWW 22 ed., 2012, quando todo o trâmite analítico (retirada de amostra, transporte e análise) é de responsabilidade do Tommasi Analítica. Quando a coleta é de responsabilidade do interessado, caso haja algum desvio, o cliente é imediatamente consultado sobre a disposição das amostras e a continuidade do processo analítico.

Relação dos Volumes e Preservações utilizados nos Ensaios

Ensaio	Frasco	Volume	Preservante / Conservante
METAIS	OLIETILENO METAIS DISSOLVIDO	300 ml	REFRIGERADO
METAIS	POLIETILENO METAIS 300ML	300 ml	HNO3 CONCENTRADO e REFRIGERADO

ABRANGÊNCIA

- O(s) resultado(s) se referem somente à(s) amostra(s) analisada(s).
- Este Relatório Analítico só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.
- A cadeia de custódia está a disposição para ser solicitada a qualquer momento pelo interessado.
- Este Relatório Analítico está de acordo com a IN 02/2009 do IEMA.

CONCLUSÃO
Francielen Medeiros Inacio
Responsável Técnica
CRQ 21200144 - 21ª Região

Assinatura Digital: 313425F725042420052D1A144412172A0046252823FC2918142B1922280E122C182B1F162E13259F
Tommasi Analítica LTDA - CNPJ: 04.485.521/0001-37. Av. Luciano da Neves 2016, Divino Espírito Santo, Vila Velha, ES.
CEP: 29107-010 - FONE: 27-3340 8200. www.tommasianalitica.com.br (FO-ANL-162, Rev 01 de 26/12/2012).

5 de 5