

Eletrquímica

2022/1

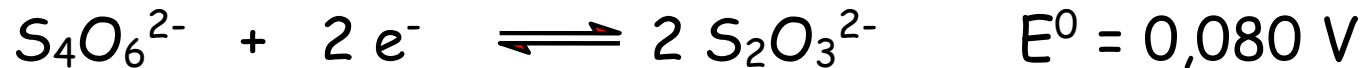
Professores:

Renato Camargo Matos
Hélio Ferreira dos Santos

DIA/MÊS	CONTEÚDO
18/abr	Estatística aplicada à Química Analítica – Parte 2
25/abr	Introdução a eletroquímica
02/mai	Equilíbrio na eletroquímica
09/mai	Equilíbrio na eletroquímica
16/mai	Aplicações da eletroquímica
23/mai	Métodos elétricos de análise/Potenciometria
30/mai	TVC-1 (valor: 100 pontos)
06/jun	Potenciometria
13/jun	Feriado – Não haverá aula
20/jun	Potenciometria
27/jun	Coulometria
04/jul	TVC-2 (valor: 100 pontos)
11/jul	Condutometria
18/jul	Voltametria
25/jul	Voltametria
01/ago	Voltametria
08/ago	TVC-3 (valor: 100 pontos)
15/ago	Prova Substitutiva

$$\text{Nota Final} = (\text{TVC-1} + \text{TVC-2} + \text{TVC-3}) / 3$$

Dosagem do Cobre em Esponjas - Volumetria de Oxi-redução



$$n^{\circ} \text{ mol Cu}^{2+} = n^{\circ} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$(\text{massa}_{\text{aliquota } 500 \mu\text{L Cu}^{2+}} / \text{MM}_{(\text{g/mol})} \text{ Cobre}) = C_{(\text{mol/L}) \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{(\text{L}) \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$\% \text{ Cu}^{2+} (\text{m/m}) = (\text{massa Cu}^{2+}_{\text{amostra}} (\text{g}) / \text{massa amostra} (\text{g})) \times 100$$

Métodos de Calibração em Química Analítica

⇒ Sinais obtidos por equipamentos e instrumentos devem ser **calibrados** para evitar erros nas medidas.

Calibração: conjunto de procedimentos destinados a estabelecer uma correspondência entre uma grandeza física conhecida ou padronizada e as leituras de um instrumento no qual esta grandeza é medida.

Modos de calibração:

a) Calibração Pontual – requer uma relação linear entre a medida instrumental e a concentração do analito. Portanto, determina-se o valor de uma constante de proporcionalidade (K) com um único padrão do analito a ser determinado.

b) Calibração Multipontual – requer a construção de uma curva com mais de dois padrões do analito a ser determinado, e conseqüentemente a determinação da relação matemática entre concentração do analito e sinal instrumental.

***O método mais empregado consiste na calibração multipontual com até 5 níveis de concentração, podendo apresentar uma relação linear (sensibilidade constante na faixa de concentração de trabalho) ou não-linear (sensibilidade é função da concentração do analito).**

Calibração Pontual

Determinação de ácido ascórbico (vitamina C) em medicamento:

Branco: $i_{\text{oxidação}} = 0,10 \mu\text{A}$

Padrão: $[\text{AA}] = 2 \mu\text{mol/L}$; $i_{\text{oxidação}} = 2,39 \mu\text{A}$

$$i_{\text{oxidação}} = K [\text{AA}]_{\text{padrão}}$$

$$(2,39 - 0,10) = K (2)$$

$$K = 1,145 \mu\text{A.L}/\mu\text{mol}$$

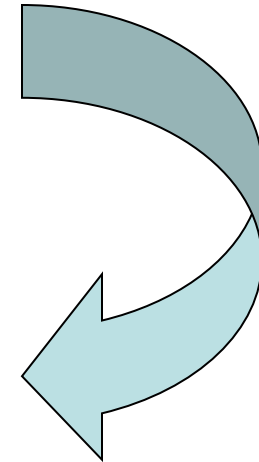
$$K = 1,145 \text{ A.L/mol}$$

Amostra: $[\text{AA}] = x \mu\text{mol/L}$; $i_{\text{oxidação}} = 6,11 \mu\text{A}$

$$i_{\text{oxidação}} = K [\text{AA}]_{\text{padrão}}$$

$$(6,11 - 0,10) = 1,145 [\text{AA}]$$

$$[\text{AA}] = 5,24 \mu\text{mol/L}$$



Calibração Multipontual

- Para muitos tipos de análises químicas, a resposta para o procedimento analítico deve ser avaliado para quantidades conhecidas de constituintes (chamados padrões), de forma que a resposta para uma quantidade desconhecida possa ser interpretada.
1. **Curva de calibração externa ou curva analítica**
 2. **Curva de adição de padrão**
 3. Padrão interno

CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA OU CURVA ANALÍTICA

- Uma curva de calibração externa mostra a resposta de um método analítico para quantidades conhecidas de constituinte.
- Soluções contendo concentrações conhecidas de constituinte são chamadas de ***solução padrão***.
- Soluções contendo todos os reagentes e solventes usados na análise, sem adição do constituinte que se deseja analisar, são chamadas de ***solução em branco***. O branco mede a resposta instrumental do procedimento analítico para impurezas ou espécies interferentes nos reagentes.

Branco

- Os brancos indicam a interferência de outras espécies presentes na amostra e os traços de analito encontrados nos reagentes usados na preservação, preparação e análise. Medidas frequentes de brancos também permitem detectar se analitos provenientes de amostras previamente analisadas estão contaminando as novas análises, por estarem aderidos aos recipientes ou aos instrumentos.
 1. Branco do método
 2. Branco para reagentes
 3. Branco de campo

Branco de método: é uma amostra que contém todos os constituintes exceto o analito, e deve ser usada durante todas as etapas do procedimento analítico.

Branco para reagente: é semelhante ao branco de método, mas ele não foi submetido a todos os procedimentos de preparo de amostra.

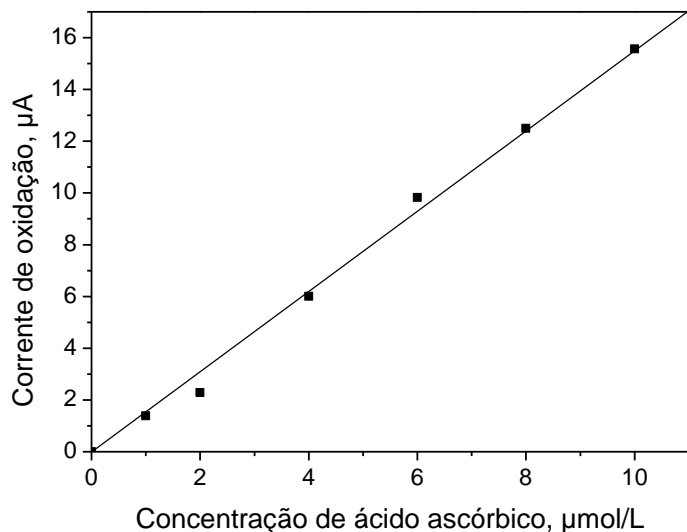
Branco de campo: é semelhante a um branco de método, mas ele foi exposto ao local de amostragem.

CURVA ANALÍTICA

- 1ª Etapa: Soluções padrão: Prepara-se soluções de concentrações conhecidas e diferentes do constituinte em análise. Geralmente estas soluções são obtidas por conveniente diluição de uma solução padrão estoque.
- 2ª Etapa: Medidas de sinal analítico: Medidas do sinal instrumental para as soluções padrão e branco (5 níveis de concentração no mínimo).
- 3ª Etapa: Construção do gráfico do sinal obtido x concentração do analito.

Exemplo: Determinação amperométrica de ácido ascórbico (vitamina C) em medicamentos.

[AA], $\mu\text{mol/L}$	corrente de oxidação, μA			faixa	corrente corrigida, μA			média
0	0.08	0.1	0.12	0.04	0	0	0	0
1	1.51	1.45	1.52	0.07	1.41	1.35	1.42	1.39
2	2.44	2.37	2.35	0.09	2.34	2.27	2.25	2.29
4	6.12	6.13	6.08	0.05	6.02	6.03	5.98	6.01
6	9.92	9.91	9.97	0.06	9.82	9.81	9.87	9.83
8	12.61	12.59	12.98	0.39	12.51	12.49	sem dado	12.5
10	15.74	15.67	15.6	0.14	15.64	15.57	15.5	15.57



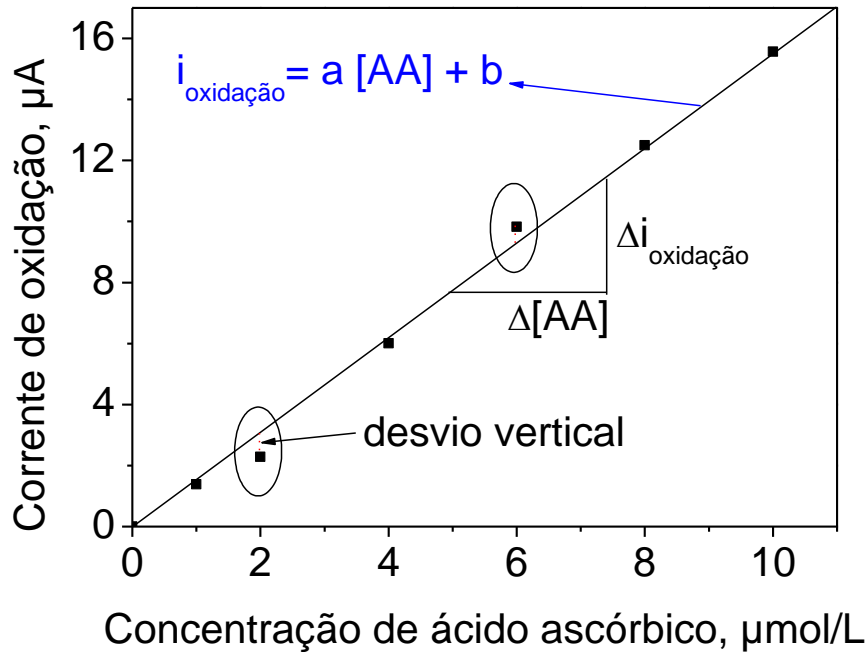
$$Q = \frac{|12,98 - 12,61|}{12,98 - 12,59} = 0,95$$

$$Q_{calc} > Q_{tab} (0,94)$$

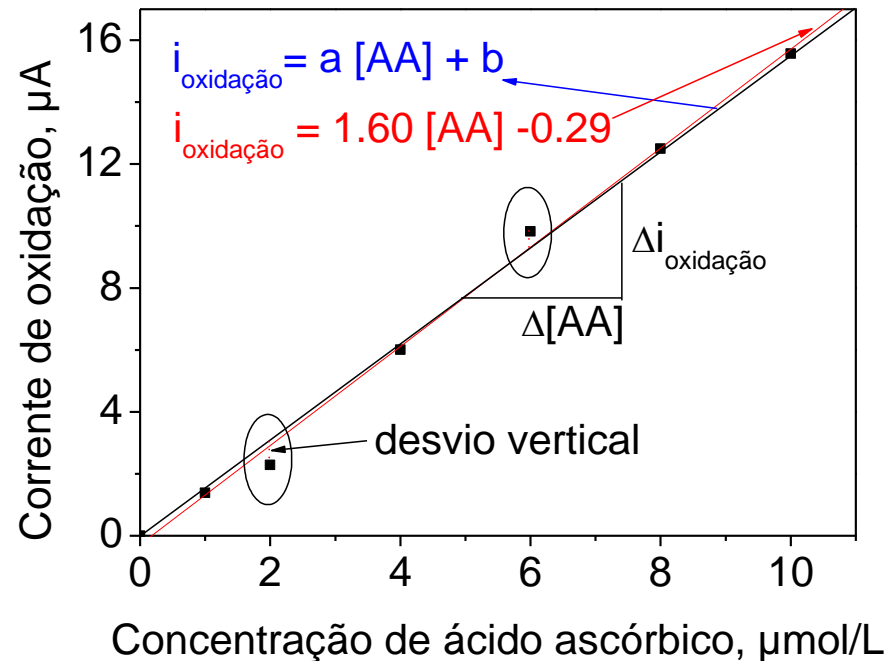
➤ Ajuste da curva analítica:

Consiste em traçar a melhor reta que se ajuste aos pontos experimentais que possuem algum erro e não descrevem exatamente uma reta.

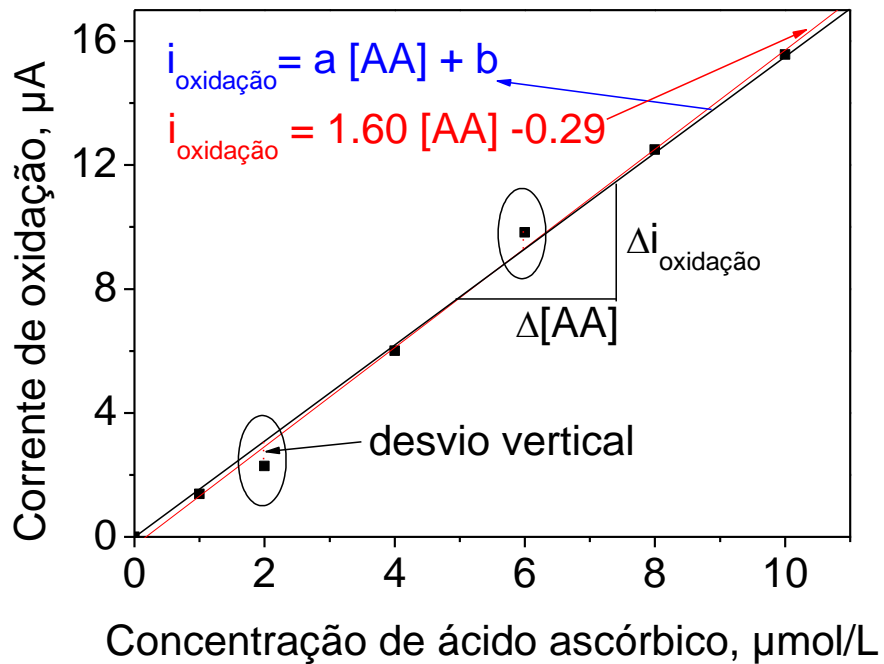
MÉTODOS DOS MÍNIMOS QUADRADOS



$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$
$$b = \bar{y} - a \bar{x}$$



Estimativa das incertezas para a inclinação (a), interseção (b) e y (sinal instrumental)



$$Y = b + a * X$$

Parameter	Value	Error	
b	-0.28669	0.24177	
a	1.5999	0.04303	
R	SD	N	P
0.9982	0.39369	7	<0.0001

Onde; n é o número de pontos

Desvio padrão y: 0,39

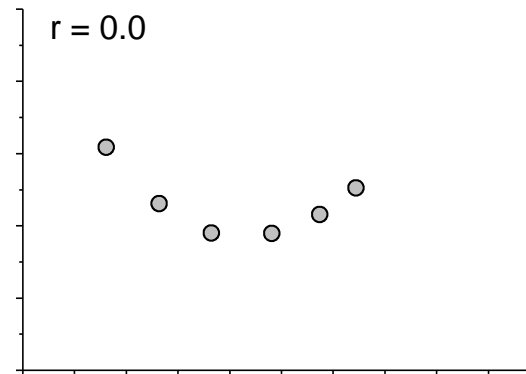
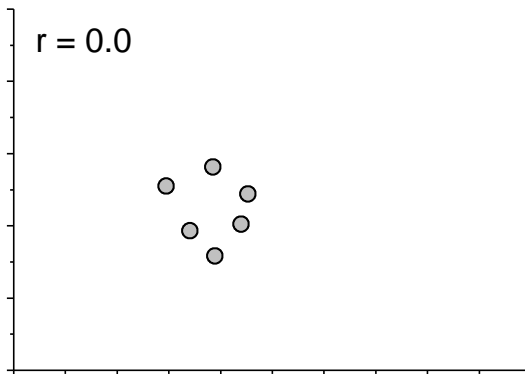
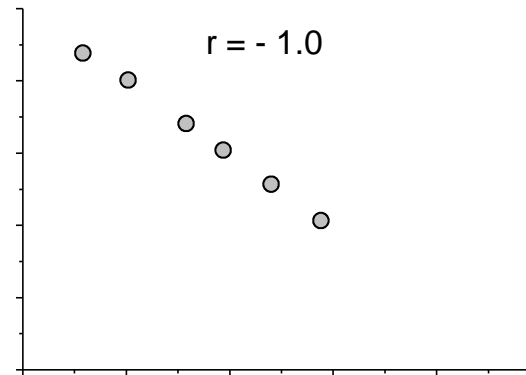
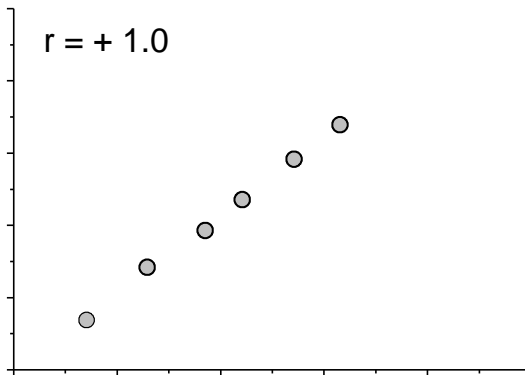
Desvio padrão a: 0,04

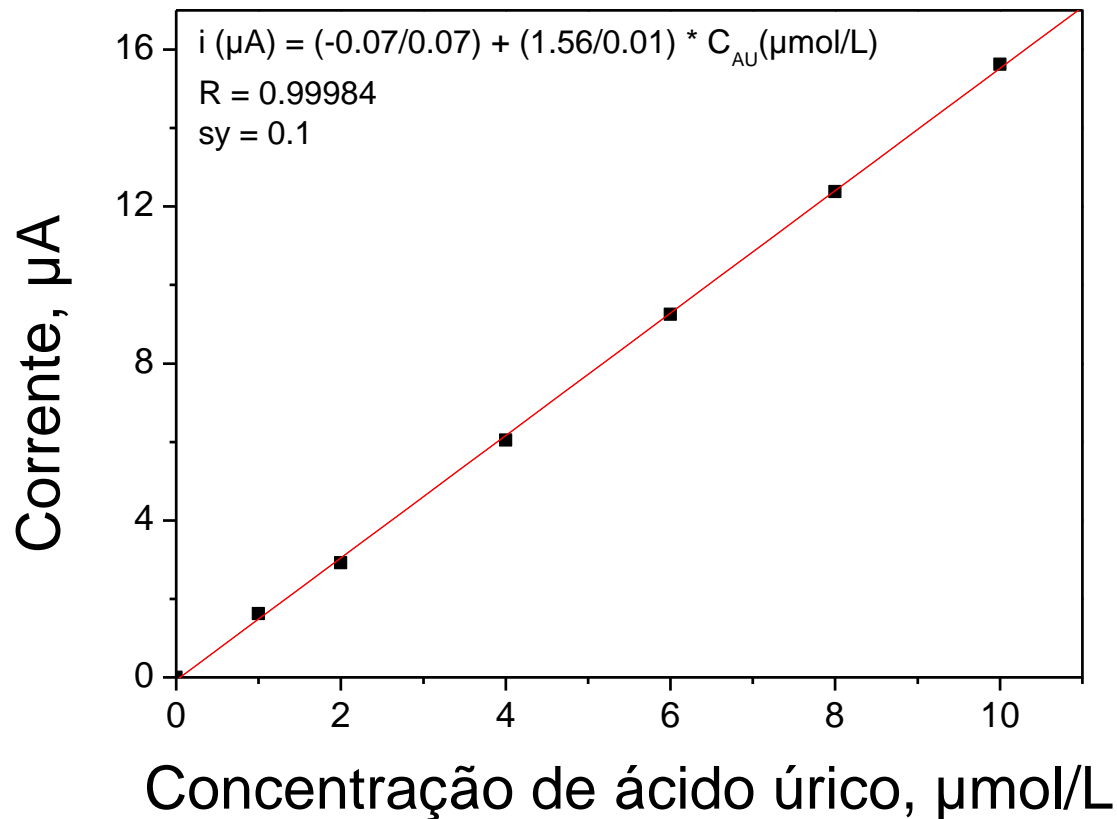
Desvio padrão b: 0,24

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

➤ O coeficiente de correlação indica o grau de correlação entre as duas variáveis, ou quanto a reta de regressão se ajusta aos pontos. Uma correlação de + 1,0 ou uma correlação de - 1,0 indica um perfeito ajuste. Correlação é a medida da associação linear entre duas variáveis.

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \right] \left[n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 \right]}}$$





$$i = -0,07 + 1,56C_{AU}$$

$$5,72 = -0,07 + 1,56C_{AU}$$

$$C_{AU} = 3,71 \mu mol / L$$

$$C_{AU} = (3,71 \pm 0,04) \mu mol / L$$

$$sensibilidade_analítica = \frac{1,56}{0,01} = 156 \mu AL / \mu mol$$

$$LD_{instrumental} = \frac{3s}{a} = \frac{3 \times 0,07}{1,56} = 0,13 \mu mol / L$$

$$LQ_{instrumental} = \frac{10s}{a} = \frac{10 \times 0,07}{1,56} = 0,45 \mu mol / L$$

ADIÇÃO DE PADRÃO

➤ Na curva de adição de padrão, quantidades conhecidas de constituintes são adicionadas à amostra desconhecida. Do aumento do sinal instrumental, deduz-se quanto de constituinte estava na amostra original. **Este método requer uma resposta linear para o constituinte.**

➤ Usamos o método das adições de padrão quando for difícil ou impossível fazer uma cópia da matriz da amostra. Em geral, a amostra é “contaminada” com uma quantidade ou quantidades conhecidas de uma solução padrão contendo o analito.

❖ Calibração Pontual - duas porções da amostra são tomadas, uma porção é medida como de costume, mas uma quantidade conhecida da solução padrão é adicionada à segunda porção. Assumi-se uma relação linear entre a resposta e a concentração do analito.

$$\frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}} \quad \begin{array}{l} X = \text{amostra} \\ S = \text{padrão} \end{array}$$

Para um volume inicial V_0 da amostra desconhecida e para o volume adicionado V_s de padrão com concentração $[S]_i$, o volume total é $V = V_0 + V_s$ e as concentrações são:

$$[X]_f = [X]_i \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad [S]_f = [S]_i \left(\frac{V_s}{V} \right)$$

Exemplo: 95 mL de uma amostra de vitamina C (ácido ascórbico) apresentou uma corrente de oxidação de 6,11 μA . Quando 5,00 mL de uma solução 2 $\mu\text{mol/L}$ de um padrão de vitamina C foi adicionados a 95 mL da amostra de vitamina C. Essa amostra reforçada forneceu um sinal de 8,15 μA . Encontre a concentração original de vitamina C no medicamento.

$$\frac{[AA]_i}{2x \frac{5}{100} + [AA]_i x \frac{95}{100}} = \frac{6,11}{8,15}$$
$$[AA]_i = 0,075 + 0,7125[AA]_i$$
$$[AA]_i = 0,26 \mu\text{mol} / L$$

Exemplo: 10 mL de uma amostra de vitamina C (ácido ascórbico) foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL e apresentou uma corrente de oxidação de 6,11 μA . Quando 5,00 mL de uma solução 2 $\mu\text{mol/L}$ de um padrão de vitamina C foi adicionados a 10 mL da amostra de vitamina C e diluídos em um balão volumétrico de 100 mL. Essa amostra reforçada forneceu um sinal de 8,15 μA . Encontre a concentração original de vitamina C no medicamento.

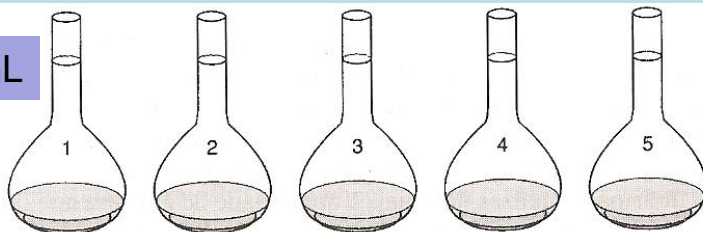
Curva de Adição de Padrão

São feitas as adições de quantidades conhecidas da solução padrão do analito a várias porções da amostra e uma curva analítica com as múltiplas adições é obtida.

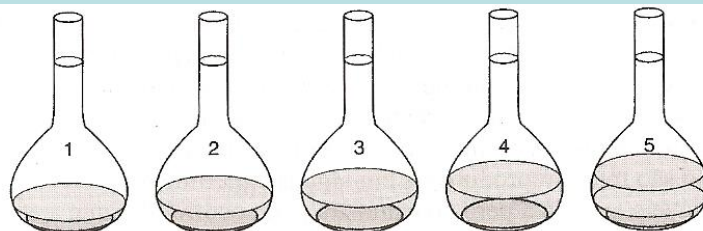
➤ Procedimento prático para a adição de padrão:

5,0 mL de amostra desconhecida em cada balão volumétrico

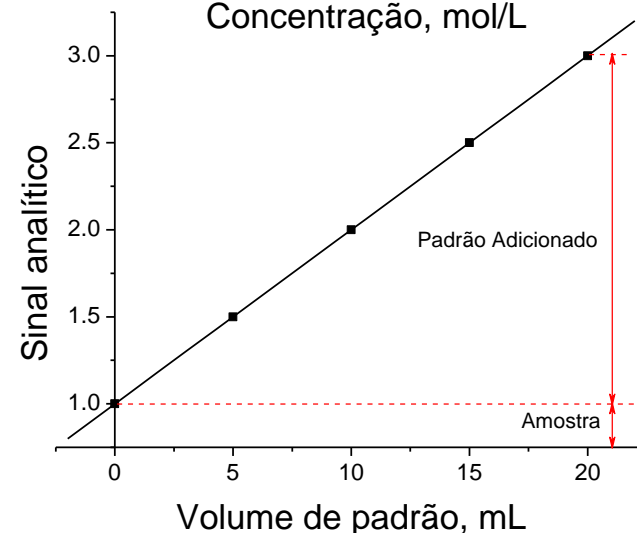
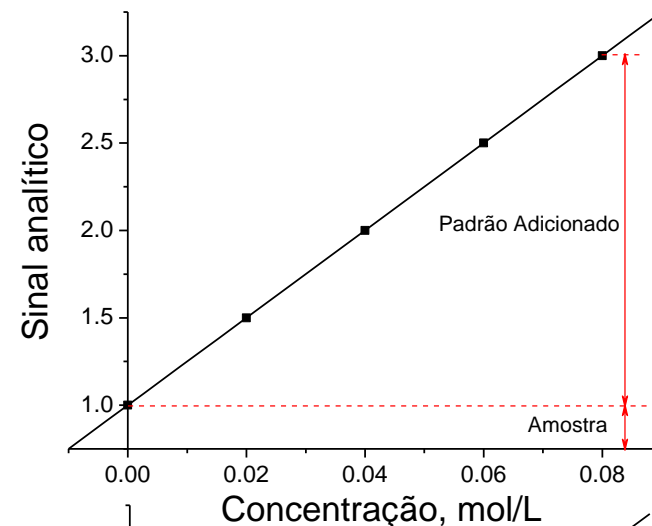
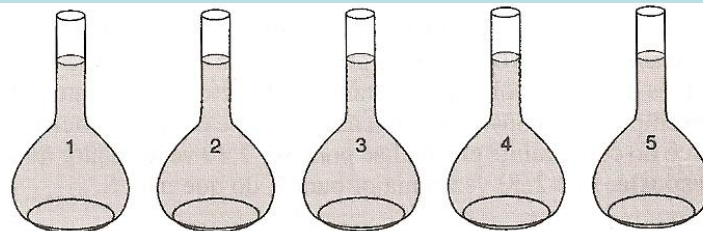
$V_{\text{final}} = 50,00 \text{ mL}$



Adiciona-se 0, 5, 10, 15 e 20 mL de padrão 0,2 mol/L

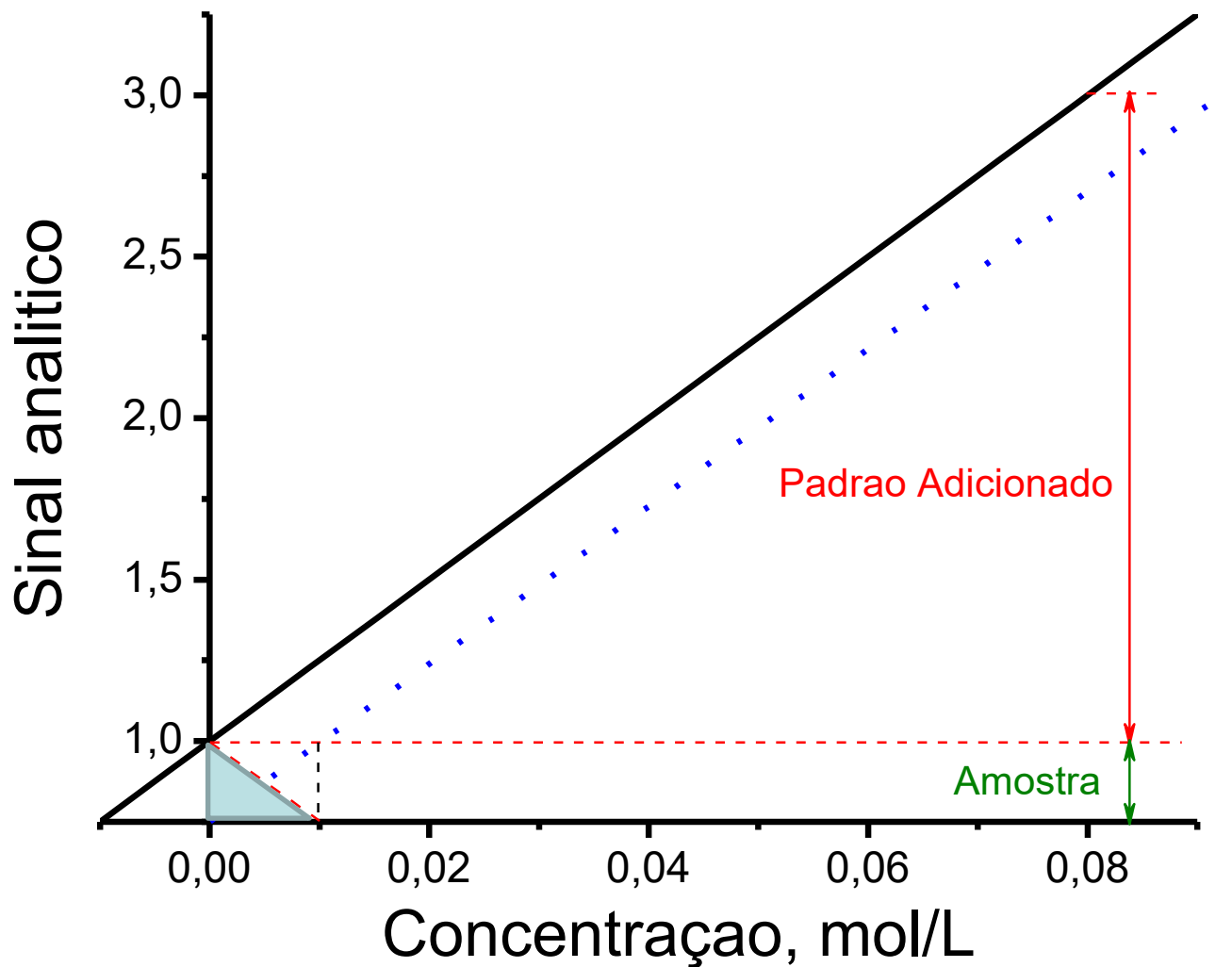


Complete o balão até a marca de aferição



Balão	1	2	3	4	5
[S], mol/L	0,00	0,02	0,04	0,06	0,08

- Curva de adição de padrão usando concentrações das soluções-padrão:



$$y = b + aX$$
$$y = 0 = b + aX$$
$$X = \left| \frac{-b}{a} \right|$$
$$X = \left| \frac{-b}{a} \right| \times \frac{V_{total}}{V_{amostra}}$$

X = concentração do analito na amostra

➤ Curva de adição de padrão usando volume das soluções-padrão:

$$S_{analito} = S_{padrão} + S_{amostra}$$

$$S_{analito} = K \frac{[P]V_{padrão}}{V_{total}} + K \frac{V_{amostra}[X]}{V_{total}}$$

$$\text{onde, } a = K \frac{[P]}{V_{total}}$$

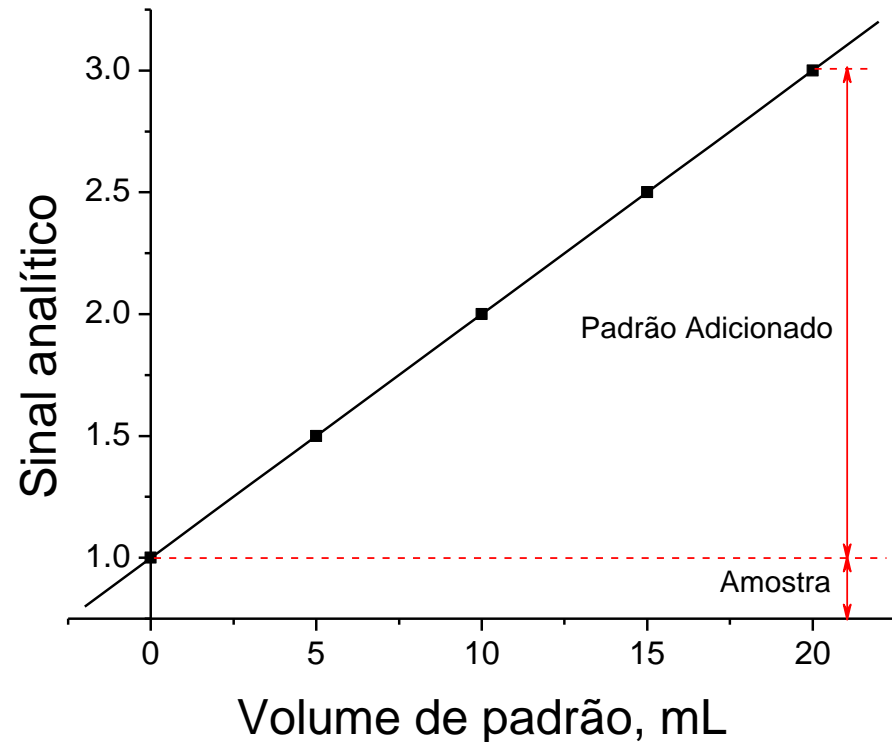
$$S_{analito} = aV_{padrão} + b$$

$$b = K \frac{V_{amostra}[X]}{V_{total}}$$

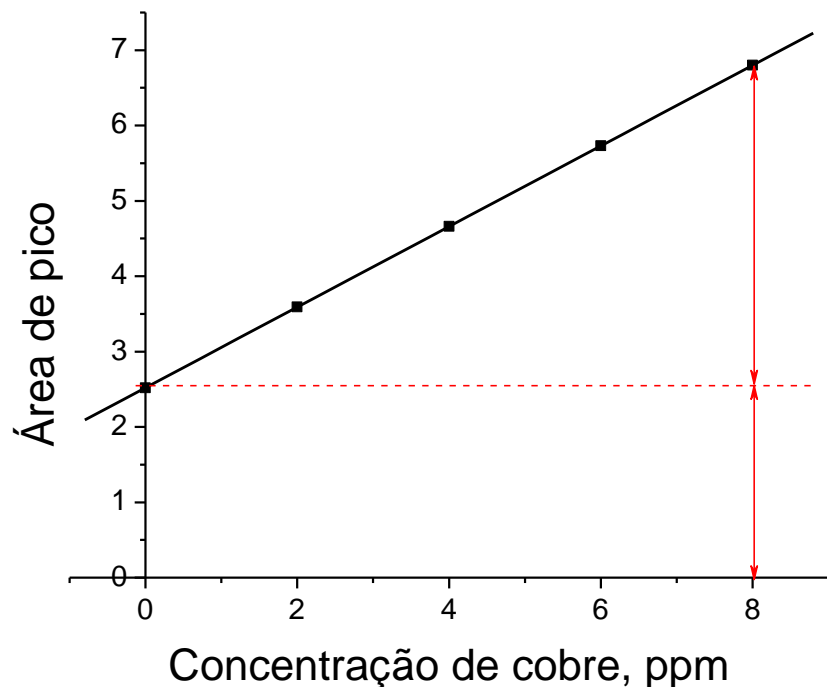
$$\frac{a}{b} = \frac{K[P]}{KV_{amostra}[X]}$$

$$aV_{amostra}[X] = b[P]$$

$$[X] = \frac{b[P]}{aV_{amostra}}$$



➤ Determinação de cobre em cachaça:



[Cu], ppm	área
0	2,52
2	3,59
4	4,66
6	5,73
8	6,80

Análise pontual:

$$\begin{aligned} \text{área} &= 2,52 + 0,535x[\text{Cu}] \\ \text{área} = 4,66 &= 2,52 + 0,535x[\text{Cu}] \\ [\text{Cu}] &= 4,71 \text{ ppm} \end{aligned}$$

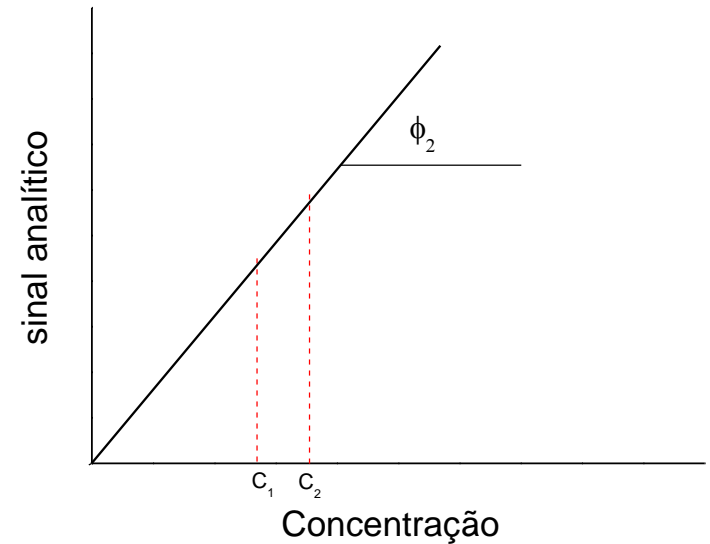
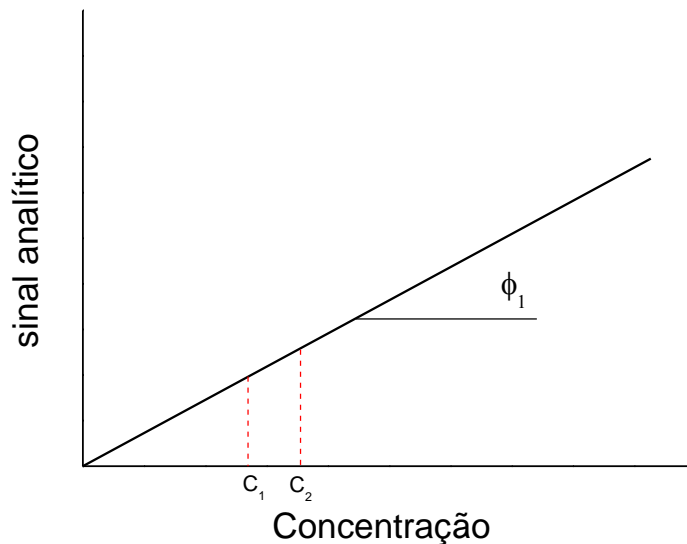
$$\begin{aligned} \frac{[\text{Cu}]_i}{4 + [\text{Cu}]_i} &= \frac{2,52}{4,66} \\ 4,66[\text{Cu}]_i &= 10,08 + 2,52[\text{Cu}]_i \\ [\text{Cu}]_i &= 4,71 \text{ ppm} \end{aligned}$$

➤ SENSIBILIDADE ANALÍTICA:

É a capacidade de responder de forma confiável e mensurável às variações de concentração do analito.

Também expressa a capacidade técnica em diferenciar dois valores de concentração próximos, assim a sensibilidade do método depende da inclinação da curva.

Exemplo: 10,1 g/L e 10,2 g/L



$$sensibilidade_analítica = \frac{a}{s_a}$$

$$sensibilidade_da_calibração = a$$

➤ SELETIVIDADE OU ESPECIFICIDADE:

Depende de quanto o método é indiferente à presença na amostra de espécies que poderiam interferir na determinação do analito.

A espécie de interesse deve ter sinal analítico isento de interferências que possam levar a confusão na identificação ou dar margem a não confiabilidade ao resultado final.

➤ LIMITE DE DETECÇÃO (do método e do instrumento):

O limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. Toda técnica analítica tem um limite de detecção.

$$LD = \frac{ks}{a}$$

a é a sensibilidade da calibração (a) e k é escolhido como 2 (92,1 %) ou 3 (98 %).

Sinal < LD



Espécie não detectada ao limite de detecção da concentração x, porém há presença de sinal analítico não presente no branco.

➤ LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO OU DETERMINAÇÃO (do método e do instrumento):

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração que pode ser determinada em confiabilidade de precisão e exatidão aceitáveis, para aquela condição analítica. Para o limite de quantificação considera-se que não se atingiu o limite da técnica/método ou equipamento.

$$LQ = \frac{10s}{a}$$

Sinal < LQ



Espécie não quantificada ao limite de determinação ou quantificação da concentração x , porém há presença de sinal analítico não presente no branco.

O cálculo do desvio padrão do branco pode ainda ser feito com base na variação das medidas do branco analítico, da linha de base ou de um padrão de concentração muito baixa da(s) espécie(s) analisada(s). A escolha depende da técnica e/ou instrumentação analítica, sendo função do parâmetro que está sendo medido.

➤ RECUPERAÇÃO OU FORTIFICAÇÃO:

Consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito à amostra para testar se a resposta da amostra corresponde ao esperado a partir da curva de calibração. As amostras fortificadas são analisadas da mesma forma que as desconhecidas.

Deve-se adicionar pequenos volumes de um padrão concentrado para evitar mudança significativa no volume de amostra.

$$\% \text{recuperação} = \frac{C_{\text{amostra_fortificada}} - C_{\text{amostra_não_fortificada}}}{C_{\text{adicionada}}} \times 100$$

Exemplo: Sabe-se que em uma amostra desconhecida existem 10,0 µg/L de um determinado analito. Uma adição intencional de 5,0 µg/L foi feita numa porção idêntica da amostra desconhecida. A análise da amostra modificada forneceu uma concentração de 14,6 µg/L. Determine o percentual de recuperação da substância intencionalmente adicionada.

➤ REPETIBILIDADE OU REPETIVIDADE:

Máxima diferença aceitável entre duas repetições, vale dizer dois resultados independentes, do mesmo ensaio, no mesmo laboratório e sob as mesmas condições.

- a) Mesma amostra;
- b) Mesmo analista;
- c) Mesmo equipamento;
- d) Mesmo momento;
- e) Mesmo ajuste;
- f) Mesma calibração

➤ REPETIBILIDADE INTERMEDIÁRIA: é expressa pela variação entre os resultados obtidos em dias diferentes pelo mesmo laboratório.

➤ REPRODUTIVIDADE OU REPRODUTIBILIDADE: A reprodutibilidade é estudada entre diferentes laboratórios, em diversas localidades do mundo, utilizando o mesmo conjunto de amostras

➤ EXATIDÃO:

1. Testes de calibração: a cada dez análises realizadas um padrão de concentração conhecida e diferentes dos usados para contruir a curva de calibração deve ser analisado;
2. Recuperação da substância fortificada;
3. Amostra de controle de qualidade: são medidas do controle de qualidade que ajuda a eliminar vícios introduzidos pelo analista, que sabe a concentração das amostras de verificação de calibração. Amostras de composição conhecida são fornecidas ao analista como se fossem desconhecida;
4. Brancos.

➤ PRECISÃO:

1. Amostras repetidas (repetibilidade);
2. Porções repetidas da mesma amostra (reprodutibilidade).

➤ PRECISÃO INTERMEDIÁRIA (repetibilidade intermediária)

Atividade

Com base nas informações do texto abaixo, responda os itens a seguir:

“O método é baseado na detecção eletroquímica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) gerado como produto da reação de oxidação da glicose presente no mel, usando a enzima glucose oxidase (GOD) imobilizada em reator tubular.....Neste trabalho avaliou-se a reprodutibilidade (R.S.D. < 5 %), linearidade e sensibilidade do método. Aplicações do método proposto foram realizadas em 8 amostras de mel provenientes de diferentes regiões (Minas Gerais e Rio de Janeiro). A curva analítica mostrou-se linear na faixa de 5 a $20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A curva analítica ($i(A) = 4,345 \times 10^{-8} + 8,57 \times 10^{-3} [\text{Glicose}] (\text{mol L}^{-1})$) apresentou um coeficiente de correlação de 0,9985, limite de detecção de $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações de glicose nas amostras de mel analisadas variaram de 27,7 (Bracatinga) a 32,8 % (m/m) (Laranjeiras). Os resultados obtidos das amostras foram equivalentes ($t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$; $1,6 < 2,4$, $n = 8$, $P = 0,95$) aos resultados encontrados usando um outro método analítico.”

- Qual o objetivo de se avaliar a reprodutibilidade do método analítico?
- O que significa limite de detecção de um método analítico? Como ele é calculado?
- O que significa limite de quantificação de um método analítico? Como ele é calculado?
- Qual a necessidade de se apresentar o coeficiente de correlação da curva analítica?
- O texto acima discute algum estudo de seletividade do método proposto? Caso afirmativo, qual?