

## ERROS E TRATAMENTOS DE DADOS

### METAS

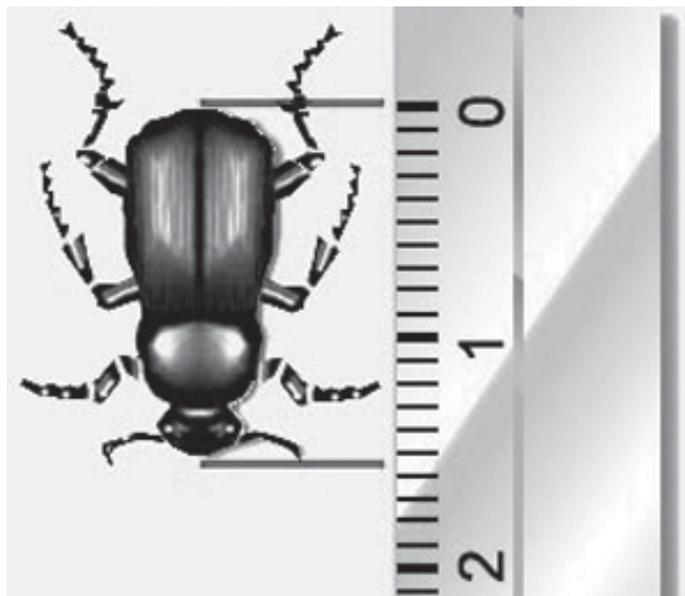
Apresentar os algarismos significativos e operações que os envolvem;  
apresentar os conceitos de precisão e exatidão;  
apresentar os tipos de erros experimentais;  
apresentar as formas de expressar a precisão de uma medida.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Identificar e estabelecer o número de algarismos significativos;  
resolver operações aritméticas com algarismos significativos;  
compreender os erros em análises químicas;  
expressar a precisão de uma medida.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber as operações básicas da Matemática.



É comum encontrar uma dispersão de valores em medidas físicas. Para minimizar erros nessas medidas, costuma-se empregar algarismos significativos (Fonte: <http://cepa.if.usp.br>).

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado um pouco acerca do conceito de química analítica. Foi apresentada a importância da química analítica no contexto científico, diferenciado a química analítica qualitativa da quantitativa. Ainda foram classificados e subclassificados os métodos analíticos e por fim, apresentada a sequência analítica.

Os erros e as incertezas são inerentes a todo e qualquer tipo de medida científica. Os algarismos significativos são importantes para expressar a incerteza da medida e os erros associados podem ser classificados em dois tipos diferentes: determinados ou indeterminados, dependendo da sua origem. Os resultados das operações que envolvem algarismos significativos devem ser expressos com o mesmo número de casas decimais ou algarismos significativos que o menor componente nas adições e subtrações bem como nas multiplicações e divisões, respectivamente. A precisão de uma medida pode ser expressa numericamente de várias maneiras pela média aritmética, desvio padrão, desvio padrão relativo e intervalo de confiança.

Ao final desta aula, você deverá saber como expressar a precisão de uma medida através dos algarismos significativos, o resultado das operações aritméticas que envolvem algarismos significativos e os erros envolvidos nas análises químicas.



Diagrama representando os conceitos de exatidão e precisão (Fonte: <http://www.oceanografia.ufba.br>).

## ERROS EXPERIMENTAIS

No trabalho científico quantitativo, existem dois tipos de números: exatos e inexatos. Os números exatos têm valor conhecido exatamente como, por exemplo, uma dúzia é igual a 12 unidades. Os números inexatos possuem alguma incerteza inerente a eles como acontece nas medidas experimentais. Todas as medidas científicas estão invariavelmente sujeitas a erros e incertezas. Não há como evitar incertezas nas medidas, embora seja possível minimizar os erros. Os erros e as incertezas são refletidos na observação de que duas medidas sucessivas da mesma quantidade são diferentes e no número de algarismos informados para a medida. A exatidão de uma medida está relacionada com seu erro absoluto, definido como diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro do mensurado.

$$E = X - X_v$$

Onde:

E = erro absoluto

X = valor medido

$X_v$  = valor verdadeiro

O erro de uma análise é geralmente expresso em termos relativos, sendo calculado por:

$$E_r = E/X_v \times 100\%$$

## INCERTEZA NAS MEDIDAS – ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

A importância dos algarismos significativos (AS) aparece quando é necessário expressar o valor de uma dada grandeza determinada experimentalmente. Quando se fala em AS de um número estamos nos referindo aos dígitos que representam um resultado experimental, de modo que apenas o último algarismo seja o duvidoso. Vejamos:

Quando pesamos um corpo de massa 11,1213 g em com uma balança (semi analítica) cuja incerteza é  $\pm 0,1$  g, a massa deve ser expressa por 11,1 g (3 AS) porque o algarismo da primeira casa decimal é o duvidoso. É incorreto escrever 11 g porque isso daria uma falsa impressão de que o algarismo que representa as unidades é o duvidoso assim como escrever 11,12 g também é incorreto visto que a incerteza já está no algarismo da primeira casa decimal. Quanto maior o número de AS de uma medida maior é a precisão da mesma. Em uma balança analítica, por exemplo, cuja incerteza é  $\pm 0,0001$  g, o número deve ser escrito como 11,1213 g (6 AS) não como 11 g, 11,1 g, 11,12 g ou 11,121 g, porque neste caso, a incerteza está no algarismo da quarta

casas decimal e qualquer dessas outras formas estaria incorreta pelas mesmas razões já citadas. Então:

Na balança semi analítica  $! 11,1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$  (o algarismo 1 é o duvidoso)

Na balança analítica  $! 11,1213 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$  (o algarismo 3 é o duvidoso)

Observação: O símbolo  $\pm$  representa a incerteza da medida.

Como saber o número de algarismos significativos???

O número de algarismos significativos não depende do número de casas decimais. Assim, quando se quer expressar a massa 15,1321 g em unidades de miligramas, por exemplo, deve-se representá-la por 15132,1 mg. No primeiro caso, tem-se 4 casas decimais e no segundo apenas uma, entretanto, nos dois casos têm-se 6 AS. Além disso, outras considerações são importantes. São elas:

- Dígitos diferentes de zero são sempre AS. Exemplos: 457 cm (3 AS); 2,5 g (2 AS), etc.
- O zero situado a esquerda do primeiro AS (diferente de zero) não é significativo. Exemplos: 0,02 s (1 AS); 0,0026 m (2 AS).
- Zero situado a direita de AS ou entre os mesmos, também é significativo. Exemplos: 0,0200 g (3 AS); 1005 kg (4 AS).
- O arredondamento deve ser feito somente na resposta final das operações aritméticas com dados que apresentam variados números de algarismos significativos, a fim de se evitar a acumulação de erros de arredondamento. Se a direita da última casa decimal significativa tiver um algarismo maior que 5, some uma unidade ao algarismo anterior. Caso este algarismo seja menor ou igual a 5, não altera o valor e retira o número. Exemplo:  $11,4673 \text{ m} = 11,47 \text{ m}$  e  $11,4725 \text{ m} = 11,47 \text{ m}$  (algarismos em vermelho são não-significativos).

## PRECISÃO X EXATIDÃO

Nas medidas experimentais uma única análise não fornece informações sobre a variabilidade e/ou confiabilidade dos resultados. Dessa forma, é necessário realizar várias análises quando numa medida experimental para que seja possível mensurar sua veracidade.

A exatidão de uma medida está relacionada com seu erro absoluto, isto é, se refere à quão próximo um valor de uma medida está do valor considerado “real”. São valores de exatidão a seletividade (capacidade de medir com exatidão e sem interferentes, vários analitos de uma mistura), linearidade (capacidade de fornecer resultado proporcional à concentração do padrão, em uma faixa de trabalho apropriada), curva de calibração, recuperação, ensaio interlaboratorial, padrões.

Já a precisão é a medida da reprodutibilidade de um resultado, ou seja, é a concordância das medidas entre si. Quanto maior for a dispersão dos valores, menor a precisão. São valores de precisão a repetibilidade (concordância entre resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições), reprodutibilidade (concordância entre resultados de medições sucessivas de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas), desvios, testes de rejeição.

Se um erro for cometido na preparação de uma solução visando a uma titulação, poderemos fazer uma série de titulações reprodutíveis em que os resultados serão incorretos, pois a concentração da solução titulante não era a que se planejava. Neste caso a precisão será boa, mas a exatidão será ruim. Ao contrário, é possível realizar uma série de medidas pouco reprodutíveis em torno de um valor correto. Nesse caso, a precisão é ruim, mas a exatidão é boa. A Figura 1 ilustra a diferença entre os dois conceitos.



Figura 1. Conjuntos de medidas que ilustram os conceitos de exatidão e precisão.

## CÁLCULOS COM ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

Em medidas quantitativas a precisão dos resultados dos cálculos é limitada pela precisão das medidas experimentais. A manipulação destes dados experimentais, que geralmente possuem diferentes números de AS gera o problema de se determinar o número de AS a ser expresso no resultado do cálculo. Para escrevermos o resultado de uma medida, devemos levar em consideração todos os algarismos significativos dos dados que estão envolvidos na operação aritmética a fim de fazer o arredondamento de maneira correta.

a) Adição e Subtração: quando duas ou mais quantidades são adicionadas e/ou subtraídas, a soma ou diferença deverá conter tantas **casas decimais** quantas existirem no componente com menor número delas.



## ATIVIDADES

Ex1: Considere a soma dos números 20,4 (1 casa decimal) + 1,322 (3 casas decimais) + 83 (nenhuma casa decimal).

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O número 83 limita o número de algarismos significativos no resultado final da operação. Então o valor total (104,722) deve ser escrito sem nenhuma casa decimal e arredondado para 105.

b) Multiplicação e Divisão: o resultado deverá conter tantos algarismos significativos quantos estiverem expressos no componente com menor número deles.



## ATIVIDADES

Ex2: Um retângulo de lados igual a 6,221 cm e 5,2 cm tem área igual a:

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A área do retângulo é dada por:

$$A = L_1 \times L_2$$

Substituindo os valores, temos:

$$A = L_1 \times L_2 = 6,221 \text{ cm (4 AS)} \times 5,2 \text{ cm (2 AS)} = 32,3492 \text{ cm}^2 = 32 \text{ cm}^2 \text{ (2 AS)}.$$

## ERROS EM ANÁLISES QUÍMICAS

a) Erros sistemáticos (determinados): surgem devido a uma falha no experimento ou equipamento. Como o próprio nome sugere são determinados e podem ser medidos e computados no resultado final. São agrupados em três grupos mais importantes: erros instrumentais (devido à falha de instrumentos, equipamentos mal calibrados), erros operacionais (relacionados com as manipulações feitas durante a realização

das análises; depende da capacidade técnica do analista) e erros do método (inerentes ao próprio método).

O uso de um medidor de pH que foi padronizado incorretamente produz um erro sistemático assim como uma bureta não-calibrada, por exemplo. Uma característica-chave do erro sistemático é que ele é reproduzível, pode ser detectado e corrigido; podem ser minimizados pela análise de materiais de referência padrão, análise do branco, calibração, replicatas entre outros procedimentos.

b) Erros aleatórios (não-determinados): resultam dos efeitos variáveis que não são controlados nas medidas. Não possuem valor definido, não são mensuráveis e flutuam de um modo aleatório. No entanto, estes erros podem ser submetidos a um tratamento estatístico que permite saber qual o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas. A precisão pode ser expressa numericamente de várias maneiras, como veremos a seguir.

1. Média aritmética ( $\bar{X}$ ): soma dos valores medidos dividida pelo número de medidas. É o valor central das medidas.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

2. Desvio padrão ( $s$ ): mede como os dados estão agrupados em torno da média. Avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes. Em química analítica, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão representada pelo símbolo  $s$ . Quanto menor for o desvio padrão, mais próximos os dados estão agrupados em torno da média.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Onde  $s^2$  é a variância amostral.

3. Desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV):

$$RSD = \frac{s}{\bar{X}}$$

$$RSD \% = \frac{s}{\bar{X}} \times 100\%$$

4. Intervalo de confiança ( $\mu$ ):

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}}$$

Onde  $t$  é o coeficiente de Student, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores do parâmetro t de Student, em função do número de determinações, para 95% e 99% de probabilidade.

Graus de liberdade (n-1)	95%	99%
1	12,71	63,66
2	4,30	9,93
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,06
13	2,16	3,01
14	2,15	2,98
15	2,13	2,95
16	2,12	2,92
17	2,11	2,90
18	2,10	2,88
19	2,09	2,86
∞	1,96	2,58

#### 5. Teste F – Comparação das variâncias

Em trabalhos experimentais é comum realizar uma avaliação estatística dos resultados obtidos tentando identificar a existência de uma diferença significativa na precisão entre um e outro conjunto de dados. Esta avaliação é feita pelo Teste F. O valor de F é calculado pela razão das variâncias dos dois conjuntos de dados através da expressão:

$$F = s_x^2 / s_y^2$$

Onde, por convenção, o valor da variância maior é colocado no numerador.

O valor F obtido é então comparado a valores críticos calculados supondo-se que serão excedidos puramente com base numa probabilidade de somente 5% de casos. Quando o valor experimental de F excede o valor crítico tabelado, então a diferença em precisão é tomada como estatisticamente significante.



### ATIVIDADES

Ex3: Um analista realizou 6 determinações de cálcio em calcário, encontrando uma média de 35,25% m/v de Ca com um desvio-padrão de 0,34%. O analista de referência obteve uma média de 35,35% m/v de Ca com um desvio-padrão de 0,25% com 5 determinações.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O teste F é usado para comparar os dois valores de desvio-padrão, segundo a equação:

$$F = s_x^2 / s_y^2$$

Substituindo os valores dados no exemplo, temos:

$$F_{\text{calc}} = 0,34^2 / 0,25^2 = 1,85$$

Da Tabela 2 encontramos que  $F_{\text{crítico}} = 6,26$ . Como  $F_{\text{calc}} < F_{\text{crítico}}$ , consequentemente, não existe diferença significativa nos valores de desvio-padrão comparados ao nível de 95% ou não existe diferença significativa na precisão dos 2 métodos. Os desvios são de erros aleatórios e não dependem da amostra.

Tabela 2. Valores críticos para F ao nível de 5%.

Graus de liberdade (denominador)	Graus de liberdade (numerador)						
	3	4	5	6	12	20	$\infty$
3	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,64	8,53
4	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,49	3,26	3,11	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,10	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
$\infty$	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

#### 6. Teste t de Student – Comparação da média

Devido a erros aleatórios, inevitáveis, os valores médios não são exatamente iguais, mesmo que as grandezas físicas que estamos medindo sejam as mesmas. O teste t nos permite comparar um conjunto de medidas com outro, a fim de decidir se são ou não diferentes. Um valor t será calculado e comparado com outro t tabelado. Quando o valor de t calculado é menor que o valor de t tabelado, não existe diferença significativa.

$$\pm t = (\bar{X} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$



## ATIVIDADES

Ex4: Imagine que você está desenvolvendo um procedimento para determinação de traços de cobre em material biológico usando uma digestão ácida e medindo Cu por AAS. Para testar a validade de seu método, foi comprado um padrão NIST e analisado esse material também. Cinco replicatas são analisadas e a média dos resultados é de 10,8 ppm com um desvio padrão de  $\pm 0,7$  ppm. O valor de referência é de 11,7 ppm. Seu método forneceu um valor correto estatisticamente no nível de 95% de confiança?

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

#### SEGUNDO A EQUAÇÃO

Substituindo os valores na equação:

Como o valor de  $t$  tabelado (2,776) é menor que o calculado, então existe erro determinado no novo procedimento a 95%.

#### 7. Teste Q – Rejeição de resultados

Quando são feitas várias medidas de uma mesma grandeza, um resultado pode diferir consideravelmente dos demais. A questão é saber se esse rejeitado ou não, pois ele afetará a média. O teste Q pode ser usado para ajudar a decidir se o dado questionado dever ser mantido ou descartado. O teste Q é utilizado somente quando o número de resultados é inferior a 10, fato que o torna muito útil em Química Analítica, pois em análises químicas rotineiras, o número de medidas é geralmente pequeno.



## ATIVIDADES

Ex5: Considere que em uma análise de latão, envolvendo dez determinações, resultou nos seguintes valores percentuais de cobre: Cu (% m/v) = 15,42; 15,51; 15,52; 15,53; 15,68; 15,52; 15,56; 15,53; 15,54; 15,56. Determine quais valores requerem rejeição.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Seguiremos a sequência a seguir:

1. Ordene os resultados em ordem crescente.

Cu (% m/v): 15,42; 15,51; 15,52; 15,52; 15,53; 15,53; 15,54; 15,56;  
15,56; 15,68.

2. Determinar a diferença existente entre o maior e o menor valor da série e o resultado mais próximo (em módulo). Se  $Q > Q_{\text{tab}}$  o valor é rejeitado.

a) Testando se o menor valor é aceito. Menor valor = 15,42;  $n = 10$ ; faixa = 15,68 – 15,42.  $Q_{90\%} = 0,412$ .

$$Q = |15,42 - 15,51| / 15,68 - 15,42 = 0,35.$$

Como  $Q < Q_{90\%}$ , o valor 15,42 é aceito.

b) Testando se o maior valor é aceito. Maior valor = 15,68;  $n = 10$ ; faixa = 15,68 – 15,42.  $Q_{90\%} = 0,412$ .

$$Q = |15,68 - 15,56| / 15,68 - 15,42 = 0,46.$$

Como  $Q > Q_{90\%}$ , o valor 15,68 é rejeitado. Dessa forma, é necessário testar novamente se o menor e o maior valor da série atual serão aceitos.

c) Testando o menor valor. Menor valor = 15,42;  $n = 9$ ; faixa = 15,56 – 15,42.  $Q_{90\%} = 0,437$ .

$$Q = |15,42 - 15,51| / 15,56 - 15,42 = 0,64.$$

Como  $Q > Q_{90\%}$ , o valor 15,42 é rejeitado.

d) Testando o maior valor que agora é 15,56. Como seu valor mais próximo é 15,6, verifica-se que  $Q = 0$  e, portanto, ele é aceito.

e) Testando o menor valor da série que agora é 15,51.  $n = 8$ ; faixa = 15,56 – 15,51.  $Q_{90\%} = 0,468$ .

$$Q = |15,51 - 15,52| / 15,56 - 15,51 = 0,2.$$

Como  $Q < Q_{90\%}$ , o valor 15,51 é aceito.

Agora que o menor e o maior valor foram aceitos pelo teste  $Q$ , indica que a série de medidas não deve conter os valores críticos 15,42 e 15,68 com 90% de confiança. Então tal série de resultados, segundo o teste  $Q$ , deverá conter somente:

Cu (% m/v): 15,51; 15,52; 15,52; 15,53; 15,53; 15,54; 15,56; 15,56.





A média aritmética é igual a soma dos valores dividido pelo número de medidas. Então o valor é igual a 42,31mL. O desvio padrão é igual a 0,001 calculado por:

$$s = \sqrt{\frac{(42,33 - 42,31)^2 + (42,28 - 42,31)^2 + (42,35 - 42,31)^2 + (42,30 - 42,31)^2}{4 - 1}}$$

O desvio padrão relativo é igual ao desvio padrão dividido pela média, portanto,  $2,36 \times 10^{-5}$ . E o intervalo de confiança é  $6,6 \times 10^{-5}$ .



## PRÓXIMA AULA

Aula 03: Equilíbrio Químico.



## AUTO-AVALIAÇÃO

- Sabendo que a densidade do clorofórmio é de  $1,4832 \text{ g mL}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ , qual seria o volume necessário para ser usado num procedimento extrativo que requer 59,69 g deste solvente? Expresse o resultado com o número correto de AS.
- Numa experiência prática foi obtido o seguinte conjunto de resultados: 15,30; 15,45; 15,40; 15,45 e 15,50. Calcule (a) a média e o desvio padrão; (b) o limite de confiança da média e decida quantas casas decimais devem estar relatadas corretamente (c) nos resultados individuais e (d) na média.
- Por que utilizamos aspas na palavra real na sentença de que a exatidão se refere a quão próximo um valor medido está do valor “real”?
- Diga se os erros nas sentenças abaixo são aleatórios ou sistemáticos.
  - quando se usa uma pipeta de 25 mL que transfere de forma contínua  $25,031 \pm 0,009 \text{ mL}$ .
  - quando se usa uma bureta de 10 mL e esta transfere habitualmente  $1,98 \pm 0,01 \text{ mL}$  quando usada para transferir um volume de exatamente da marca 0 até 2 mL. Quando se usa esta mesma bureta e esta transfere habitualmente  $2,03 \pm 0,02 \text{ mL}$  para transferir um volume de exatamente da marca 2 até 4 mL.
  - quando se transferiu um volume de água de exatamente 0,00 até 2,00 mL, através de uma bureta de 10 mL, e a massa transferida foi de 1,9839 g. Ao se repetir esta mesma operação, a massa transferida foi de 1,9900 g.
  - um volume de 20  $\mu\text{L}$  de uma determinada solução foi injetado quatro vezes consecutivas em um cromatógrafo. A área do pico correspondente à solução, em unidades arbitrárias, foi: 4383, 4410, 4401 e 4390.

5. Para preparar uma solução de NaCl, precisamos pesar 2,634 ( $\pm 0,002$ ) g e dissolver a massa em um balão volumétrico cujo volume é 100,00 ( $\pm 0,08$ ) mL. Calcule a molaridade da solução resultante, juntamente com a sua incerteza, com o número apropriado de algarismos.

6. O teor de Ti (% ponderal) de cinco amostras diferentes de minério (cada uma com teor de Ti diferente) foi medido por dois métodos diferentes. As duas técnicas analíticas dão resultados que são significativamente diferentes no nível de confiança de 95%?

Amostra	Método 1	Método 2
A	0,0134	0,0135
B	0,0144	0,0156
C	0,0126	0,0137
D	0,0125	0,0137
E	0,0137	0,0136

7. Utilizando o teste Q, decida se o valor 216 deve ser rejeitado do grupo de resultados 192; 216; 202; 195 e 204.

## REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 5 ed. EUA, 1994.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ed. Americana. Ed. Thomson: São Paulo, 2007.