

2

aula

PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

META

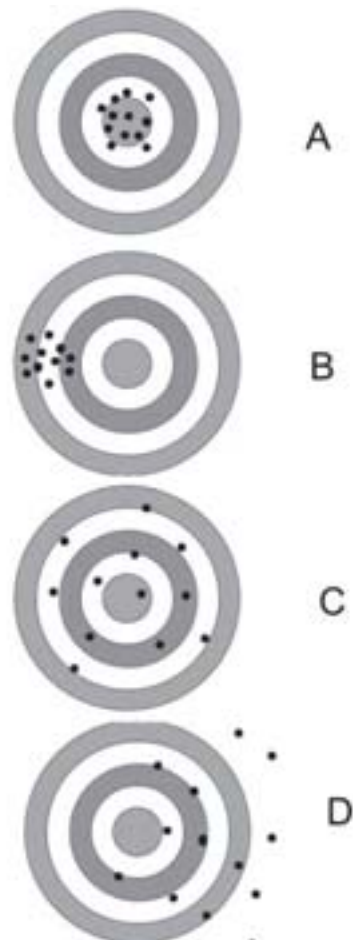
Apresentar os Parâmetros Estatística.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
diferenciar exatidão de precisão;
construir e interpretar os dados graficamente;
identificar tipos de erros que eventualmente estiverem ocorrendo e influenciando dados experimentais.

PRÉ-REQUISITOS

livre, por trazer o primeiro contato com situações em que o uso de métodos estatísticos pode assegurar o sucesso de um estudo.



Quando precisamos descobrir o valor de alguma propriedade ou grandeza mensurável, geralmente fazemos uma série de medidas destes valores. Quanto a isso, o senso comum nos diz que não basta medir uma só vez

INTRODUÇÃO

porque podemos cometer algum erro. Neste sentido, o senso comum realmente se aproxima do bom senso. Mas, na verdade, estamos considerando somente a possibilidade de erro humano, que não é o único tipo de erro possível e, aliás, não é o tipo de erro de que se ocupa a estatística. Nesta aula vamos conhecer quais as outras categorias de erros que podem ocorrer, quais deles podem ser evitados e quais sempre irão fugir ao nosso controle. Vamos descobrir o que fazer com a série de valores medidos, uma vez que normalmente eles não são todos iguais: todos estão “errados”? Alguns estariam mais “certos”? Como podemos expressar o quanto os valores medidos se distanciam entre si e de um suposto valor “real”? Também seremos capazes de responder a estas questões.



(Fonte: <http://www.infopedia.pt>).

Vamos supor que você precise fazer uma determinação analítica do teor de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) em uma determinada amostra, pois você deve fazer o controle de qualidade na indústria. A obtenção de dados confiáveis requer a execução cuidadosa de um procedimento experimental bem estabelecido, por exemplo, de uma *titulação iodométrica* (ver nota explicativa). O procedimento envolverá a execução de uma série de etapas tais como pesagens, preparo de soluções, medidas de volumes etc.

ESTATÍSTICA

Vamos, inicialmente, descartar a ocorrência de um erro grosseiro, como um descuido do analista que tenha levado ao uso de um reagente errado. É claro que isso levaria a resultados absolutamente errados e, em geral, com valores absurdos. A estatística não se ocupa deste tipo de erro, pois ele é evitável desde que o cientista trabalhe com o devido profissionalismo. Sabemos que este tipo de erro acontece, mas, certamente, tem que ser evitado ao máximo. Estes são os chamados erros grosseiros.

Outro tipo de erro evitável é o chamado erros sistemáticos, que afetam igualmente todos os resultados: por exemplo, uma balança descalibrada. Se esta balança acusar para todas as amostras um valor inferior ao verdadeiro, todas as medidas estarão erradas para valores inferiores ao “correto”. Os termos *correto* e *errado* estão sendo escritos entre aspas propositalmente: em geral nunca podemos saber ao certo qual é este suposto valor correto, pois dependemos de métodos propostos para determiná-los, no caso de grandezas científicas. Além disso, quando se trata de outro tipo de dados, como por exemplo, a altura média da população brasileira, seria impossível medir a todos os indivíduos, tanto pela quantidade de pessoas quanto pelo fato de que demoraria muito para medir todos, que até terminarmos muitos já teriam crescido.

Retomando o exemplo da água oxigenada: suponha que a amostra em questão é produzida pela indústria de modo a ter um teor mínimo de 10 %. Mesmo intuitivamente, a grande maioria das pessoas concorda que não é bom fazer apenas uma medida e aceitar prontamente o resultado como sendo verdadeiro. Por garantia, faz-se a medida mais de uma vez, porque as repetições podem acusar a ocorrência de algum tipo de erro. Vamos supor que estamos esperando um valor de 10 % e fazemos uma medida que resulta em um valor de 4 % e outras duas que dão valores muito próximos a 10 %. O conjunto dos resultados sugere que a primeira medida foi sujeita a erro grosseiro e as outras duas não. Descarta-se o primeiro valor. Muito bem. Considerando-se as outras duas medidas, uma delas forneceu um valor de 9,8% e outra de 10,1%. Será que podemos descartar o primeiro deles porque ficou abaixo do esperado? E tomarmos o segundo como “mais certo” porque não fere o código de defesa do consumidor? Não podemos proceder desta forma arbitrária, pois o fato de uma delas ter ficado dentro do limite aceito não é um critério científico. Além disso, ambas ficaram ao redor dos 10 % esperados e podem ter sido sujeitas ao chamado erro aleatório, que é o tipo de erro que interessa à estatística.

O erro *aleatório* decorre de fatores que fogem ao controle das boas práticas de laboratório: diferenças sutis na observação da cor do indicador; diferença de uma gota adicionada; ligeiras diferenças na leitura do menisco na bureta etc.. É rigorosamente impossível realizar duas leituras de forma absolutamente idêntica, mas isto não inviabiliza a operação.

ERROS

- Erros grosseiros - erros provocados por falhas ocasionais e/ou anormais dos instrumentos, do observador ou de outros parâmetros intervenientes;
- Erros sistemáticos – erros que afetam os resultados sempre na mesma direção, seja para mais, seja para menos;
- Erros aleatórios – erros que parecem devido ao acaso.

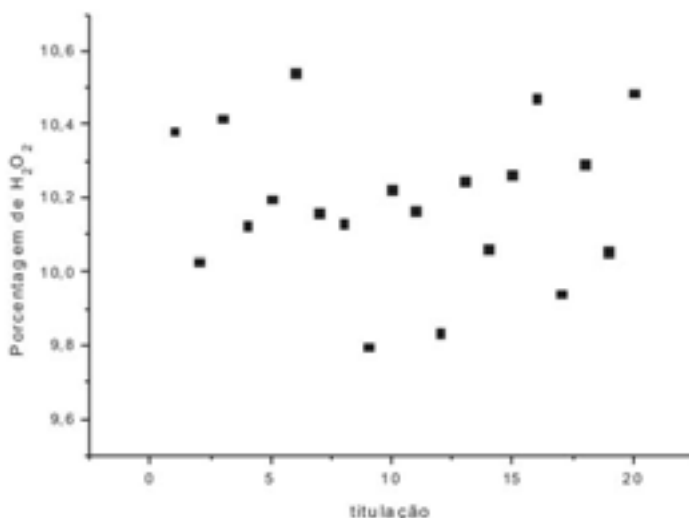


Neste ponto, introduzimos os conceitos de exatidão e precisão. A estimativa do quanto os valores medidos se aproximam do valor “real” é a exatidão, e a medida do quanto os valores medidos se aproximam uns dos outros é a precisão. Quer dizer, mesmo um analista rigoroso não é obrigado a realizar experimentos com valores idênticos, pois isto é impossível. Observe os valores mostrados na tabela a seguir, que se referem aos resultados de concentração obtidos em 20 titulações realizadas na nossa amostra de água oxigenada. O que você percebe sobre os valores?

Resultados de titulações de uma amostra de H₂O₂ (%)

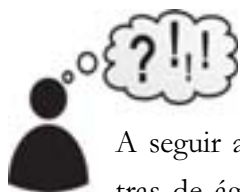
Titulação	Concentração (%)
1	10,38223
2	10,02851
3	10,41622
4	10,12412
5	10,19649
6	10,53904
7	10,15833
8	10,12763
9	9,79649
10	10,22281
11	10,16228
12	9,83421
13	10,24641
14	10,05921
15	10,26491
16	10,47061
17	9,94123
18	10,29165
19	10,05526
20	10,48596

1. Os valores flutuam, mas tendem a se manter em torno de um certo valor;
2. As flutuações são aleatórias, ou seja, se uma dada titulação forneceu um valor ligeiramente abaixo de 10 %, é impossível prever se a titulação seguinte dará um valor abaixo ou acima;
3. Por fim, observando-se o gráfico a seguir, que relaciona os valores de concentração de água oxigenada obtidos em função das titulações efetuadas, observamos que a maioria dos valores se situa acima de 10,0 %, girando em torno de um determinado valor.



Muito bem! O que devemos fazer com esta série de valores? Descartamos alguns? Utilizamos outros? Dizemos simplesmente que a concentração está dentro de uma faixa, entre um valor mínimo e um máximo? A resposta para esta pergunta está na determinação de parâmetros estatísticos que a maioria das pessoas também já ouviu falar, como a média e o desvio padrão. Não vamos nos preocupar ainda com o cálculo destes parâmetros, mas em entender sua importância. A média dos valores será o parâmetro utilizado como sendo a estimativa do valor desejado, para aquela amostragem realizada (para o conjunto de amostras estudado); o desvio padrão nos dá uma estimativa do quanto os valores medidos estão dispersos em relação à média.

ATIVIDADES

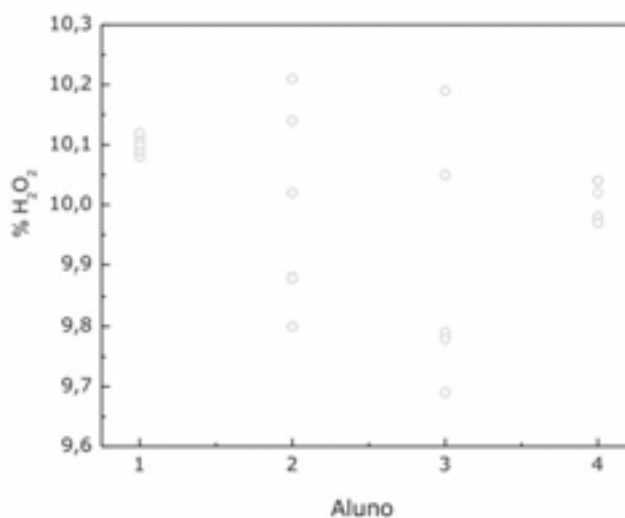


A seguir apresentamos os resultados de titulações de cinco amostras de água oxigenada, feitas por quatro alunos diferentes. Para todas elas, vamos considerar como valor “real” 10,00 %. O que você pode dizer em termos de exatidão e precisão das medidas de cada aluno?

Tabela 1.2: Resultados de cinco análises realizadas na mesma amostra por quatro alunos (alunos A, B, C e D).

Amostra	A	B	C	D
1	10,08	9,88	10,19	10,04
2	10,11	10,14	9,79	9,98
3	10,09	10,02	9,69	10,02
4	10,10	9,80	10,05	9,97
5	10,12	10,21	9,78	10,04
Média	10,10	10,01	9,90	10,01
D. Padrão	0,02	0,17	0,21	0,03

No gráfico abaixo representamos o resultado das análises feitas pelos alunos:



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Aluno A: suas medidas foram precisas, mas não foram exatas, porque todos os valores obtidos foram muito próximos entre si, mas ficaram distantes do valor esperado de 10,00 %. Observe que o desvio padrão foi baixo: 0,02, indicando

precisão, mas a média foi de 10,10 %. Pelo gráfico, vemos que os pontos foram muito próximos entre si, mas concentrados acima de 10.

Aluno B: suas medidas foram exatas e imprecisas, pois a média foi de 10,01 % com desvio padrão de 0,17. No gráfico, os pontos ficaram distantes entre si, mas dispostos simetricamente em torno de 10,00 %.

Aluno C: este aluno realizou medidas ao mesmo tempo inexatas e imprecisas. O valor médio obtido foi de 9,90 %, relativamente distante de 10,00 % e com desvio padrão de 0,21. No gráfico, os pontos ficaram distantes entre si e distribuídos aleatoriamente em torno do 10,00 %.

Aluno D: este aluno obteve resultados tanto exatos quanto precisos: média de 10,01 % e desvio padrão de 0,03. No gráfico, seus pontos situaram-se próximos uns aos outros e também próximos ao valor esperado de 10,00 %.

Um suposto “valor verdadeiro” é algo que não tem grande significado, se considerarmos que uma série de medidas nunca deverá fornecer sempre tal valor, para que as medidas sejam aceitáveis. Excluindo-se os erros grosseiros, que são inaceitáveis, toda e qualquer medida experimental sempre estará sujeita aos chamados erros aleatórios, que afetam a precisão das medidas. Em geral, a exatidão é mais dependente da sensibilidade do método experimental utilizado e também da ocorrência de erros sistemáticos.

CONCLUSÃO

RESUMO



Quando temos que fazer medidas de valores experimentais, como por exemplo qual a dosagem do princípio ativo em uma série de comprimidos, obtemos valores que, por mais que sejam próximos, nunca se mostram absolutamente idênticos. O senso comum nos diz que não basta medir uma só vez, porque podemos cometer algum erro, o que realmente pode ocorrer, mas na realidade, mesmo fazendo tudo dentro das recomendações e do rigor experimental, ainda assim observamos flutuações. Essas flutuações decorrem dos chamados erros aleatórios, que são impossíveis de se evitar e decorrem do próprio acaso, como por exemplo, o fato de que um conta-gotas nunca vai gerar gotas absolutamente iguais etc.. Nesta aula, conhecemos quais as outras categorias de erros que podem ocorrer, quais deles podem ser evitados e quais sempre irão fugir ao nosso controle. Para responder à questão de o que fazer com a série de valores medidos, mesmo sendo estes sujeitos a flutuações, após termos descartado a ocorrência de erro grosseiro (ou seja, imperícia), a série de valores medidos será utilizada na forma da chamada média (não nos preocupamos nesta aula com o modo com que a média será calculada). Assim, não vamos ficar esperando que os valores se repitam nem podemos ser tendenciosos e usar somente os valores que mais se aproximem de um valor esperado. É preciso ter muito cuidado com isso, pois escolher somente os valores que se aproximam do que nos convém é uma conduta eticamente questionável. Finalmente, a série de valores também pode ser analisada quanto às chamadas exatidão e precisão. A estimativa do quanto os valores medidos se aproximam do valor “real” é a exatidão e a medida do quanto os valores medidos se aproximam uns dos outros é a precisão. Quer dizer, mesmo um analista rigoroso não é obrigado a realizar experimentos com valores idênticos, pois isto é impossível.

TITULAÇÃO IODOMÉTRICA

Titulação iodométrica para a determinação de peróxido de hidrogênio: informações detalhadas podem ser obtidas na seguinte página da Internet: http://www.chemkeys.com/bra/md/eddns_2/detiod_1/ddpdh_3/ddpdh_3.htm (acessada em 07/02/2008).

De modo resumido, a determinação iodométrica do teor de peróxido de hidrogênio em amostra de água oxigenada é possível porque o peróxido de hidrogênio reage com íons iodeto em meio ácido, segundo a equação:



PRÓXIMA AULA



Na aula 3, trataremos de uma das representações gráficas mais importantes para dados experimentais, os histogramas. A partir destes, podemos extrair informações valiosas sobre a distribuição de valores e sobre as populações.

REFERÊNCIAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. E. BRUNS, R. E.; **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building**. New York, Wiley: 1978.

BUSSAB, W. O.; MORETIN, P. A. **Estatística básica**. São Paulo: Atual, 1985.