

Universidade Federal do Piauí
Centro de Educação Aberta e a Distância

ESTATÍSTICA APLICADA À QUÍMICA

Graziella Ciaramella Moita
José Machado Moita Neto



Ministério da Educação - MEC
Universidade Aberta do Brasil - UAB
Universidade Federal do Piauí - UFPI
Universidade Aberta do Piauí - UAPI
Centro de Educação Aberta e a Distância - CEAD

Estatística aplicada à química

*Graziella Ciaramella Moita
José Machado Moita Neto*



2010

PRESIDENTE DA REPÚBLICA	<i>Luiz Inácio Lula da Silva</i>
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO	<i>Fernando Haddad</i>
GOVERNADOR DO ESTADO	<i>Wilson Nunes Martins</i>
REITOR DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ	<i>Luiz de Sousa Santos Júnior</i>
SECRETÁRIO DE EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA DO MEC	<i>Carlos Eduardo Bielshowscky</i>
PRESIDENTE DA CAPES	<i>Jorge Almeida Guimarães</i>
COORDENADORIA GERAL DA UNIVERSIDADE E ABERTA DO BRASIL	<i>Celso Costa</i>
DIRETOR DO CENTRO DE EDUCAÇÃO ABERTA E A DISTÂNCIA DA UFPI	<i>Gildásio Guedes Fernandes</i>

CONSELHO EDITORIAL DA ADUFPI	<i>Prof. Dr. Ricardo Alaggio Ribeiro (Presidente)</i>
	<i>Des. Tomaz Gomes Campelo</i>
	<i>Prof. Dr. José Renato de Araújo Sousa</i>
	<i>Profª. Drª. Teresinha de Jesus Mesquita Queiroz</i>
	<i>Profª. Francisca Maria Soares Mendes</i>
	<i>Profª. Iracildes Maria de Moura Fé Lima</i>
	<i>Prof. Dr. João Renór Ferreira de Carvalho</i>

COORDENAÇÃO DE MATERIAL DIDÁTICO	<i>Cleidinalva Maria Barbosa Oliveira</i>
TÉCNICA EM ASSUNTOS EDUCACIONAIS	<i>Elis Rejane Silva Oliveira</i>
PROJETO GRÁFICO	<i>Samuel falcão</i>
DIAGRAMAÇÃO	<i>Anísia Paula Marques</i>
REVISÃO	<i>Genuvina de Lima Melo Neta</i>
REVISOR GRÁFICO	<i>Maria da Penha Feitosa</i>

M715e Moita, Graziella Ciarabella
Estatística Aplicada a Química. / Graziella Ciarabella
Moita. -- Teresina: EDUFPI, 2010.

89 p.:il.

ISBN: 978-85-746-3313-8

1- Química - Estatística. 2. Química Analítica. I Moita, José
Machado. II. Título

C.D.D. 543

© 2010. Universidade Federal do Piauí - UFPI. Todos os direitos reservados.

A responsabilidade pelo conteúdo e imagens desta obra é do autor. O conteúdo desta obra foi licenciado temporária e gratuitamente para utilização no âmbito do Sistema Universidade Aberta do Brasil, através da UFPI. O leitor se compromete a utilizar o conteúdo desta obra para aprendizado pessoal, sendo que a reprodução e distribuição ficarão limitadas ao âmbito interno dos cursos. A citação desta obra em trabalhos acadêmicos e/ou profissionais poderá ser feita com indicação da fonte. A cópia deste obra sem autorização expressa ou com intuito de lucro constitui crime contra a propriedade intelectual, com sanções previstas no Código Penal.

A apresentação

A Química é uma ciência predominantemente experimental. Boa parte das atividades do químico se desenvolve em um laboratório fazendo medidas. Como não há medida sem erro, é necessário o apoio da ciência Estatística para o tratamento adequado dos resultados encontrados nas medidas realizadas em laboratório.

Nesta disciplina, será discutida a importância da ciência Estatística para o cidadão e para o cientista, fornecendo a vocês as ferramentas estatísticas adequadas a uma interpretação crítica dos dados analíticos.

A temática está distribuída em seis unidades:

A Unidade 1: é composta de crônicas bem humoradas que envolvem os principais conceitos de estatística e servem para compreender a importância destes conceitos para o nosso cotidiano. Vivemos numa sociedade tecnológica que valoriza os números, mas os números precisam ser corretamente interpretados. Esse é o objetivo para a unidade que inicia o curso de Estatística Aplicada à Química.

A Unidade 2: iniciaremos o estudo de Estatística apresentando os conceitos mais importantes desta ciência e mostrando aplicações dentro da Química. A Química é uma ciência experimental que começou com o uso da balança, portanto, da medida de massa. A Estatística é a ciência da medida que precisamos para fundamentar o trabalho experimental do químico.

A Unidade 3: estudaremos os diversos tipos de erro que afetam uma medida analítica. Toda medida experimental contém erros e é preciso conhecê-los para minimizá-los e saber os limites das aplicações dos resultados encontrados.

A Unidade 4: traz as distribuições de frequências mais utilizadas em estatística que são aplicadas à Química. Na Química Analítica, geralmente, fazemos um pequeno número de medidas sobre as amostras em estudo e com elas queremos ter informações sobre todo sistema (universo ou população em estudo). Para isto, precisamos usar distribuições estatísticas para dados quantitativos adequadas a um número finito de determinações. Nestas distribuições estão os fundamentos teóricos dos métodos que determinam parâmetros estatísticos, significância dos resultados e testes de hipóteses.

Na Unidade 5: estudaremos os testes de significância mais comuns. O resultado de uma medida só pode ser comparado com outro por meio da estatística. Embora um resultado seja matematicamente superior a outro, não significa que ele também o seja estatisticamente. Os três testes que veremos nesta unidade nos ajudarão a avaliar e interpretar os resultados de medidas analíticas.

Na Unidade 6: estudaremos a relação entre variáveis. Quando há uma forte relação entre duas variáveis (correlação alta), podemos utilizar a variável mais fácil de se medir para obter a outra. Para isso precisamos conhecer os fundamentos da regressão linear.



umário

09

UNIDADE 1

ESTATÍSTICA COTIDIANA

1.1 A Inutilidade das Certezas	11
1.2 Humor na Estatística.....	12
1.3 Tipos de Dados Estatísticos	14
1.4 Estatisticamente Falando.....	15
1.5 O Último Tiro na Macaca	16
1.6 Comendo a Quilo.....	18
1.7 As Aparências Enganam?.....	19
1.8 Nas Passarelas da Estatística	21

23

UNIDADE 2

ERROS EM MEDIDAS EXPERIMENTAIS

2.1 Introdução	25
2.2 Algarismos Significativos	26
2.3 Algarismos Significativos em Cálculos	27
2.4 Tipos de Erros em Medidas Experimentais	29

33

UNIDADE 3

VISÃO HISTÓRICA DA EDUCAÇÃO BRASILEIRA

3.1 Introdução	35
3.2 Erros de Método.....	36
3.3 Erros de Instrumentais	36
3.4 Erros Pessoais	36
3.5 Detecção de Erros Determinados.....	37
3.6 Cálculo do Erro	39

41

UNIDADE 4

DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS

4.1 Introdução	43
4.2 Histograma	44
4.3 Função Gaussiana	47
4.4 Distribuição Normal	50
4.5 Distribuição t de <i>Student</i>	51
4.6 Outras Distribuições	51
4.7 Aplicações Estatísticas	51

55

UNIDADE 5

TESTES DE SIGNIFICÂNCIA

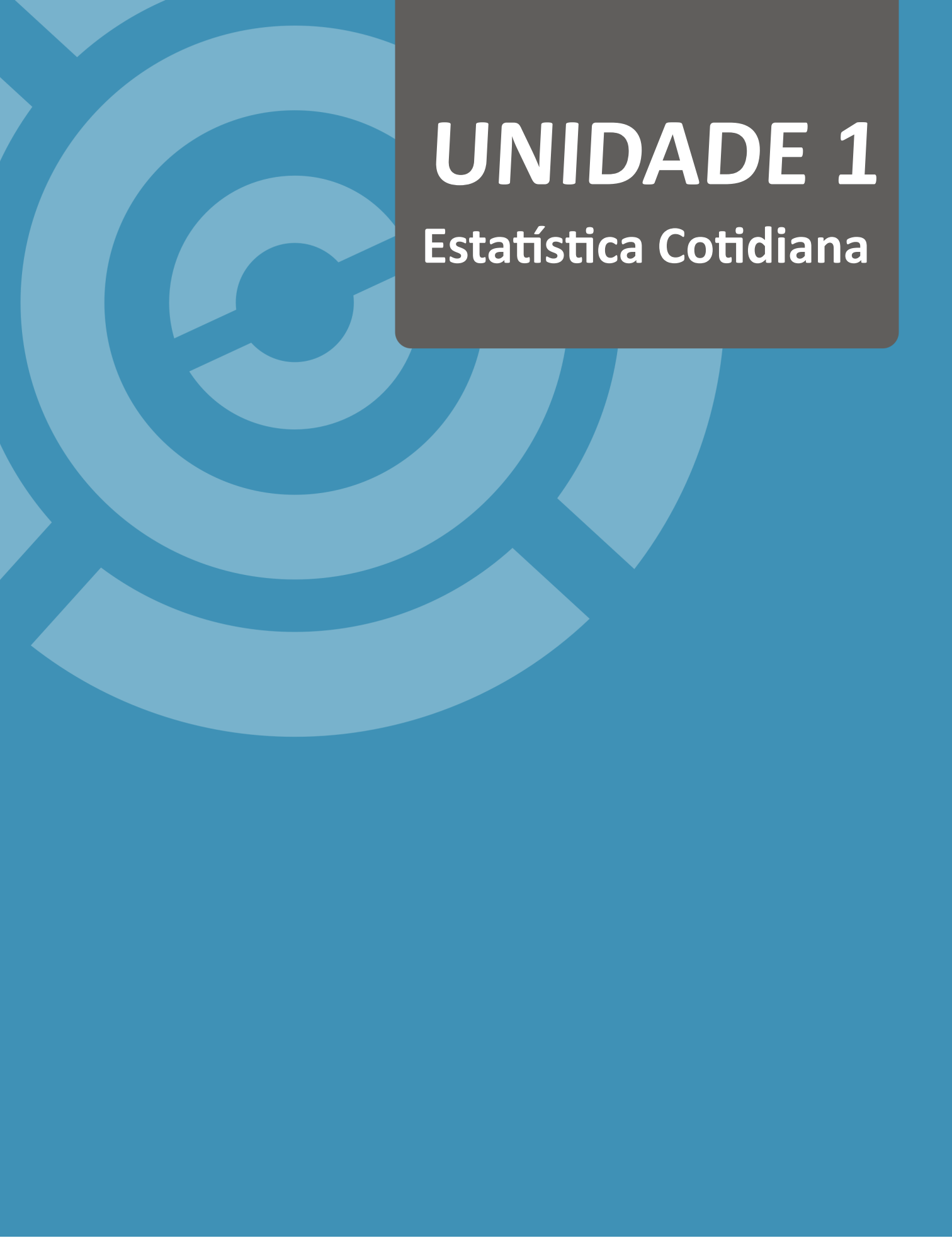
5.1 Teste Q	57
5.2 Teste F	60
5.3 Teste t	63

71

UNIDADE 6

REGRESSÃO LINEAR

6.1 Introdução	73
6.2 Calibração de um Método Instrumental	75
6.3 Regressão Linear	78



UNIDADE 1

Estatística Cotidiana

1

ESTATÍSTICA COTIDIANA

1.1 A Inutilidade das Certezas

Durante muito tempo, as incertezas da vida humana estiveram marcadas a ferro e fogo na cultura e apareciam sob diversas formas, sendo as mais comuns aquelas dadas como incompreensão da natureza. O desejo de domar ou mesmo compreender essas incertezas aparece lado a lado com as próprias incertezas. A atribuição de deuses para os diversos fenômenos naturais e a interpretação de seus sentimentos para explicar o desconhecido e incerto marcaram a cultura de vários povos. Por outro lado, a certeza vinda de algum oráculo ou um sonho miraculoso, também trazia um contraponto importante no cenário das incertezas.

A tragédia de Sófocles, Édipo Rei, traz a determinação do homem que deseja fugir de um destino traçado por um oráculo que representava uma certeza inexorável em sua vida. O sonho miraculoso de José foi o modo bíblico da intervenção de Deus na incerteza da vida humana, trazendo um conhecimento (certeza) sobre tempos vindouros: os sete anos de vacas gordas e os sete anos de vacas magras. Portanto, a necessidade de conviver com as incertezas e o desejo de domá-las é próprio do homem.

Citação bíblica:
Gênesis 41.

Os tempos atuais disfarçam os cenários de incertezas, próprios da vida humana, pois transformam a segurança e a certeza em um produto de venda. A evolução da ciência e da técnica também ajuda a “vender” um cenário de previsibilidade que está longe de ser verdadeiro. No passado, a compra de indulgências revelava o desejo de certeza na vida após a morte e traduz hoje a concepção de uma época em que se temia mais o inferno que a própria terra. Nos dias atuais, as indulgências são os planos de saúde, as apólices de seguros, etc. e trazem também o traço ideológico de nossa sociedade.

Ao afirmar que a vida de um homem, ainda que ele esteja na abundância, não depende de suas riquezas, Jesus exemplifica com uma

história sobre a previdência humana que sucumbe diante da morte, para depois alertar aos discípulos: “não andeis preocupados com a vossa vida... os homens do mundo é que se preocupam com todas estas coisas”. Ou seja, os discípulos de Jesus têm um tratamento vip (very important person) diante de Deus. Para o cristianismo, Deus é a única segurança neste mundo de incertezas; todas as outras seguranças podem falhar.

A incerteza é inerente à condição humana, tanto no passado como na atualidade. O que muda é que temos uma maneira mais apropriada de avaliar estas incertezas a partir dos conhecimentos técnicos e da ciência estatística. Mas é também a própria estatística que pode mostrar a inutilidade dos cenários de certezas absolutas sob diversos aspectos.

Não há medida científica sem incerteza associada a ela.

A estatística, como ferramenta de todas as ciências, ensina que não há medida sem erro a ela associado. Portanto, uma medida quantitativa só é científica quando posso avaliar o seu erro. Querer uma medida sem erro (certeza absoluta) é querer abarcar o universo (100% da totalidade). Ora, fazer isto é inútil

ou divino.

Palavras-chave: incertezas; segurança; estatística.

1.2 Humor na Estatística

Algumas formulações pseudoestatísticas fazem parte do humor desta ciência. Mas, é necessário ter um

É necessário ter um olhar crítico para identificar onde termina a estatística e começa o humor.

olhar crítico para identificar onde termina a estatística e começa o humor. Vamos comentar algumas frases famosas do anedotário.

a) A taxa de natalidade é o dobro da de mortalidade, portanto uma em cada duas pessoas é imortal!

Apenas pela conclusão jocosa podemos rechaçar a afirmação baseada na experiência cotidiana. Quantas pessoas que estão acima dos 100 anos você conhece? Mas, em estatística, é preciso ir mais adiante. Por exemplo, confirmar as informações sobre a taxa de natalidade e taxa de mortalidade nos indicadores demográficos do IBGE (<http://www.ibge.gov.br>) e, principalmente, encontrar a definição destes indicadores para saber

se suportam tal conclusão. Uma conclusão estatística válida é que esta anedota não é brasileira (Você saberia por quê?).

b) 33% dos acidentes de trânsito envolvem pessoas embriagadas. Portanto, 67% estão completamente sóbrias. A conclusão é que devemos dirigir totalmente bêbados.

Taxa de mortalidade:

6,23

Taxa de natalidade:

16,70

Nas páginas do DETRAN (<http://www.detran.pi.gov.br>) existem as estatísticas de acidentes, mas não consta a variável indicada na anedota. A estatística de acidentes de trânsito nas rodovias federais do Ministério dos Transportes (<http://www.transportes.gov.br/>) traz a ingestão de álcool como causa presumível de acidentes, porém, numa porcentagem bem inferior à indicada ($<1\%$). Independente da porcentagem de acidentes com pessoas embriagadas, que pode ultrapassar 50%, há um erro de natureza estatística na conclusão da frase. Há um pressuposto implícito na anedota: o tamanho da população de sóbrios e embriagados é a mesma, portanto, bastaria comparar, sem ponderação, as porcentagens de acidentes para chegar naquela conclusão “lógica”. Mas, supondo que a população de embriagados no nosso país fosse de 5%, como seria uma conclusão lógica e estatística da frase?

Depois de conhecer a estatística, você pode ler as frases obtidas do site “Humor na Estatística” (<http://www.humornaciencia.com.br/miscelanea/curtami.htm>), mas, agora, com o senso crítico de quem conhece esta ciência.

Veja algumas frases que merecem uma leitura crítica, como feito acima:

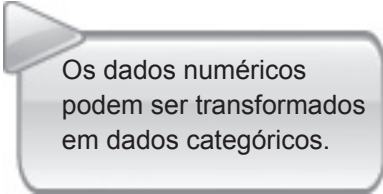
1. Um homem com um relógio sabe a hora certa. Um homem com dois relógios só sabe a média.
2. Torture os dados por um tempo suficiente, e eles contam tudo!
3. Está provado que fazer aniversário é saudável. Estatísticas mostram que pessoas que fazem mais aniversários vivem mais.
4. Há três espécies de mentiras: mentiras, mentiras deslavadas e estatísticas.
5. Estatística é a arte de nunca ter que dizer que você está errado.
6. 97,3% das estatísticas são forjadas.
7. Tudo tem uma probabilidade de 50%. Acontece ou não.

8. Você sabia que 87,186145% de todas as estatísticas dizem ter uma precisão que não se justifica pelo método empregado?
9. (...) o que as estatísticas revelam é sugestivo, mas o que elas escondem é essencial.
10. Fatos são teimosos, mas estatísticas são mais flexíveis.

Palavras-chave: humor; estatística; interpretações errôneas.

1.3 Tipos de Dados Estatísticos

A descrição e interpretação de dados é uma parte essencial da estatística. Os dados podem ser de diferentes tipos e, portanto, necessitam ser tratados com métodos estatísticos diferentes. Em Química é fácil perceber isso a partir destas perguntas que podem ser feitas: Qual o teor de alumínio que existe na água do rio Parnaíba? Existe chumbo na cera de carnaúba que é exportada?



Os dados numéricos podem ser transformados em dados categóricos.

A análise quantitativa do alumínio na água resulta em um dado numérico. A análise qualitativa de chumbo na cera resulta em um dado categórico, ou seja, do tipo sim ou não: presença ou ausência, etc. Os dados numéricos podem ser transformados em dados categóricos através de outra pergunta: o teor de alumínio encontrado é nocivo à saúde humana? A comparação com o teor máximo indicado por alguma norma poderá fornecer uma resposta categórica sem ter que fazer uma nova análise. Os dados qualitativos, no entanto, não podem ser posteriormente transformados em dados quantitativos.

O mesmo acontece numa pesquisa sobre renda familiar. Por exemplo: “Qual a sua renda familiar?” A essa pergunta retorna um número. “Qual a faixa de renda familiar que você se situa?” (e então se apresentam algumas alternativas). A essa segunda pergunta retorna categorias de renda. A primeira pergunta é mais completa, pois, a partir da mesma se podem construir faixas de renda, enquanto que na segunda questão as categorias sequer podem ser refeitas. Um dia vi um questionário que me colocava na mesma faixa de renda do empresário paraibano João Claudino: a) 0 a 1 salário; b) 1 a 2 salários; c) 2 a 3 salários e d) 3 a 4 salários e e) mais de 4 salários.

Os dados quantitativos permitem uma avaliação estatística mais rica e podem ser sempre transformados em dados qualitativos. Os dados

qualitativos podem ser de dois tipos: ordinal e nominal. Os dados ordinais podem ser transformados em dados nominais, mas o inverso não é verdadeiro. Portanto, uma pergunta sobre renda pode ser apresentada como dado numérico (valor da renda), dado ordinal (faixa de renda) ou dado nominal (p.ex. rico ou pobre).

Os dados ordinais podem ser transformados em dados nominais. Uma pergunta sobre o desempenho do governo estadual pode ser posta de duas maneiras: 1) Você aprova a atual administração estadual? 2) Como você classifica a atual administração estadual? (péssima, ruim, regular, boa, ótima). A primeira questão admite respostas do tipo sim ou não. A segunda resposta é mais rica e permite uma gradação do desempenho, que pode ser ordenado (dado ordinal). Além disso, os resultados da segunda pergunta podem ser convertidos em resultados da primeira.

Uma das metodologias utilizadas nesta classificação categorial é a escala de Likert de sete pontos, sendo 7 o maior grau de concordância com uma ideia e, inversamente, 1 representa o maior grau de discordância. No caso mencionado acima poderia ser construída uma escala de 5 categorias (1=péssima; 2=ruim; 3=regular; 4=boa e 5=ótima). É claro que existem perguntas que só admitem respostas nominais: sexo, estado civil, etc.

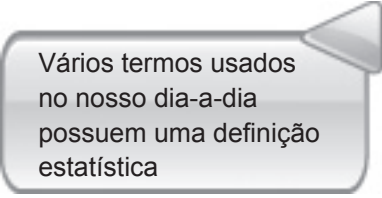
Portanto, quando existe possibilidade, é sempre preferível colher dados numéricos do que categóricos. E quando só for possível colher dados categóricos, é melhor colher dados ordinais do que nominais.

Palavras-chave: dados nominais; dados ordinais; dados numéricos.

1.4 Estatisticamente Falando

A sociedade brasileira convive diariamente com a Estatística, seja nos jornais, revistas, Internet, etc. Porém, muita gente não imagina que vários termos usados no nosso dia-a-dia possuem uma definição estatística.

A adolescente chega para mãe e pede uma blusa que está na **moda**. Talvez ambas não saibam que, estatisticamente falando, moda é definida como o acontecimento mais frequente de um conjunto de observações, ou seja, uma justificativa convincente é que a garotinha observou várias pessoas usando o mesmo modelo de blusa. Mas tem



Vários termos usados no nosso dia-a-dia possuem uma definição estatística

muita “moda” extravagante que está nas passarelas e que poucos usarão, ou seja, não irá transformar-se em moda.

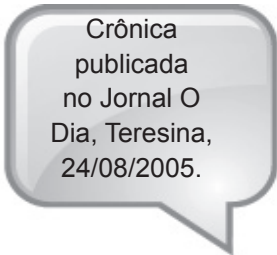
Quando um cidadão é assaltado, e vai prestar queixa, o investigador lhe faz algumas perguntas sobre o bandido, tais como cor, peso, altura, etc. Caso ele não se destaque pela altura, uma maneira comum de dizer é que o meliante tem uma altura **mediana**, só que a vítima não sabe que a definição estatística de mediana nos diz que é a medida que ocupa a posição central da série de observações, quando estão em ordem crescente ou decrescente, logo, concluímos que vai ser difícil para o investigador encontrar o assaltante apenas com essa informação. Só escaparão de serem suspeitos os grandes e os baixinhos!

Numa bela noite de sexta, um casal de jovens apaixonados resolve levar a relação a outro nível. Após dois anos de namoro, decidem ir até um motel. Depois de trinta minutos pouco convincentes ele vira-se e pergunta: “O que você achou do meu desempenho?” ,Ela, meio sem graça, vira-se e responde: “ Está na **média**”. Mas será que o jovem sabe que média, na Estatística, é a soma das observações dividida pelo total delas? Então, podemos concluir que é bom ele ficar de olho bem aberto, pois se a jovem estudou estatística, ela o comparou com alguém que passou muito da média. Mas se o ego não suportar uma resposta como a da garota, deixe para fazer a mesma pergunta depois do terceiro encontro amoroso. Você pode ficar feliz com sua “média”, pensando que em uma das outras vezes você foi fabuloso.

A linguagem comum não tem as definições rígidas que tem a estatística. Na estatística, média, mediana e moda devem ser calculadas matematicamente, mas cuidado para não abusar desses conceitos, pois alguém pode pensar que você está “estatisticamente falando”.

Palavras-chave: moda, mediana, média.

1.5 O Último Tiro da Macaca



Crônica
publicada
no Jornal O
Dia, Teresina,
24/08/2005.

Longe do que os ecologistas podem pensar hoje, “dar o último tiro na macaca” significava, antigamente, que a mulher estava ficando solteira sem mais esperança de casar. Há controvérsias sobre a idade do último tiro, talvez 30 anos de idade fosse um marco perigoso. Afinal de contas, Balzac, ao escrever o livro “A mulher de 30 anos”

sagrou uma expressão pejorativa de balzaquiana para as mulheres solteiras nesta faixa etária.

O primeiro tiro na macaca podia ser 20 ou 25 anos, pois não existia um marco estabelecido para o costume popular de fazer gozação da mulher que ainda não havia assumido seu papel de esposa e dona de casa. Numa sociedade tradicional, toda a realização do papel feminino dependia do casamento. Através do casamento, ela podia ter sexo, ser mãe e ter, talvez, o afeto do marido. Cuidar dos filhos e da casa coroava o ideal feminino de participação numa sociedade profundamente machista.

Num olhar para a sociedade moderna, mesmo pegando os rincões mais conservadores, constata-se que a mulher tem atribuído a si diferentes papéis na sociedade, contrastando com o ideal tradicional que lhe foi conferido. Deste modo, o próprio casamento deixa de ser uma obrigação imposta como única possibilidade de realização feminina. Isso repercute na idade que a mulher casa ou mesmo se ela precisa casar para se sentir realizada.

Portanto, a expressão “dar o último tiro na macaca”, tão própria do Piauí e Maranhão, já é totalmente esquecida desta geração. Os dados estatísticos da idade das mulheres que casaram no Brasil no ano de **2005** estão disponíveis, por faixa etária, no site do IBGE. Entre as mulheres que casam, quase 27% têm mais de trinta anos de idade. Talvez um contingente grande também seja daquelas mulheres que não casaram por opção.

Os dados permitem saber qual é a moda em se tratando do casamento. A **moda**, no sentido estatístico, indica que a maior frequência de casamentos situa-se na faixa de 20 a 24 anos para as mulheres (31,6%).

A **mediana**, outro parâmetro estatístico, indica a faixa etária que divide o conjunto das mulheres casadas ao meio. No nosso exemplo, a mediana localiza-se no início da faixa de 25 a 29 anos, pois 49,5% das mulheres que casam, o fazem até 24 anos. Os dados estatísticos apontam casamentos na faixa de 65 anos ou mais (0,48%), mas para a mulher que pretende casar convém não esperar muito, pois apenas 5,2% das mulheres casam após os 45 anos de idade.

A realidade do homem difere da mulher. A maior frequência

No site do IBGE há dados mais recentes que os apresentados aqui.

A moda, no sentido estatístico, indica a faixa de idade de maior frequência de eventos.

A mediana indica a faixa que divide o inteiro em duas partes iguais.

de casamentos, entre os homens ocorre entre 25 a 29 anos de idade (29,4%). A mediana ocorre no centro da faixa de 25 a 29 anos. Para os solteirões que ainda estão pensando em casamento, um aviso: apenas 4,2% dos homens casam após 54 anos.

Para quem quer ficar ainda com as expressões antiquadas, mas adaptadas para a realidade estatística de hoje, um bom referencial para o “último tiro” é de 45 anos para as mulheres e 54 anos para os homens. Afinal, nestas idades, aproximadamente 95% dos interessados em casar já o fizeram.

Palavras-Chave: distribuição de frequência; dados IBGE; moda; mediana; registro Civil.

1.6 Comendo a Quilo

Numa sociedade hedonista como a nossa, quando se lê o título deste texto, prefere-se acreditar no erro de português e reinterpretá-lo maliciosamente como sendo “comendo aquilo...”. Sinto desapontá-los, o assunto aqui é mesmo os serviços de autoatendimento (self-service) que vendem comida pelo peso. Ou seja, a quilo, no quilo ou a kilo. Não sou nutricionista, portanto, não esperem sermões carboidráticos ou lipídicos. A minha praia é outra.

Você já observou o valor negativo que aparece nas balanças antes de você pesar sua comida? Numa linguagem matemática, o módulo daquele número deveria ser o peso de seu prato. Mas se não for, não é o momento ainda de arranjar briga, sabemos que o dono do restaurante não tem como adivinhar o peso de cada prato e nem todos os pratos do restaurante têm o mesmo peso.

Na escolha do prato, que deveria representar todos os pratos, está toda a sabedoria do comerciante. A palavra sabedoria foi escolhida pela sua ambiguidade. Pode significar esperteza, quando o comerciante escolhe o prato mais leve para zerar a balança (tarar a balança), ou pode significar ciência, que leva à justiça, quando o comerciante escolhe o prato aleatoriamente. No primeiro caso, o comerciante sempre recebe mais do que o anunciado no preço do quilo. No segundo caso, ele pode receber mais ou menos em relação ao preço estabelecido, correndo o mesmo risco dos seus clientes.

Como contornar a sensação de estar perdendo por uma escolha inadequada do prato? Há uma ciência ou um tipo de conhecimento que aponte como escolher pratos? Existe algo como pratologia? Não precisamos disso para enfrentar a questão!

A Estatística é a ciência do bom senso aplicado às medidas. Se todos os pratos de um restaurante são de mesma marca e modelo (premissa), esperamos que todos tenham quase o mesmo peso (expectativa ou hipótese). Neste caso, as variações pequenas em torno de um peso médio são muito comuns e as variações grandes em relação ao peso médio são pouco frequentes (teoria). O enunciado acadêmico correspondente é o seguinte: a população dos pratos do restaurante segue uma distribuição normal.

A grandeza que mede a dispersão dos pesos dos pratos em torno do peso médio chama-se desvio padrão. Conjuntos de pratos de mesma marca e modelo que apresentam grande dispersão de peso (desvio-padrão) deveriam ser evitados em restaurantes que vendem no quilo. Quanto mais uniforme em relação ao peso (menor desvio-padrão) mais justa é a cobrança da comida por seu peso. Diante de tudo isso, a alternativa é exercer uma investigação estatística sobre os pratos do self-service. E depois, aplicar o bom senso na análise dos dados.

Pese todos os pratos do restaurante. Identifique o peso do prato mais pesado e do prato mais leve. Faça a diferença de peso entre eles e calcule quanto isto significa em dinheiro. Esta quantia é a máxima que você perderia ao fazer seu prato usando o mais pesado do conjunto, com a balança tarada pelo prato mais leve. Vale a pena brigar? Acho que não. Para o comerciante o problema continua, pois são muitos pratos e o somatório das perdas ou ganhos podem ser significativos.

Existe, de fato, uma maneira adequada do comerciante enfrentar da melhor forma este problema? Claro que sim. A ajuda ainda está na estatística. Mas traga o peso de todos os pratos que lhe mostro como fazer. Esta sim é a minha praia, que compartilho com os que não têm medo de estatística.

Palavras-chave: distribuição normal; média; desvio padrão.

1.7 As Aparências Enganam?

Estimamos a idade das pessoas e também temos a nossa idade estimada pelos outros. Muitas são as variáveis que usamos para identificar a idade, inclusive a aparência física de quem avaliamos. A frase “as aparências enganam” adquire, neste início de milênio, um significado particular, pois homens e mulheres têm usado diversos artifícios para driblar os sinais de envelhecimento que compõem a aparência.

Querer ter dezoito anos ou mais para entrar em filme proibido para adolescentes, desejar ter mais de 65 anos para usufruir o atendimento

preferencial a idosos, ou, simplesmente, teimar em não ultrapassar os 30 ou 40 anos são exemplos que expressam a ânsia da sociedade diante do tempo que passa. “As aparências enganam” é uma frase bem conhecida e pode ser usada em diversos contextos. Aqui narraremos uma experiência estatística feita em sala de aula com o objetivo de fundamentar ou não esta frase a partir da avaliação da idade de duas pessoas.

Numa sala de aula, o professor é o mais conhecido de todos. Além da aparência física, os alunos podem contar com outras variáveis para estimar sua idade, como o tempo de magistério, por exemplo. Desse modo, a capacidade dos alunos em estimar a idade de pessoas pode ser comparada se também for estimada a idade de um aluno pouco conhecido da turma ou de alguém que passe pela porta da sala e é apresentado à turma. Nessa situação, resta apenas a aparência física como variável determinante dessa estimativa.

Nesse momento, temos os objetos de estudo definidos, faltando ainda estabelecer uma metodologia adequada para a coleta de dados. A idade estimada do aluno desconhecido foi escrita num papel por cada um dos demais alunos. A estimativa da idade do professor foi dita em voz alta por cada aluno, de tal modo que uma resposta anterior poderia afetar uma resposta posterior.

A hipótese básica desse trabalho é que “as aparências enganam”. O sistema de estudo é a aparência do professor e de um aluno. A variável medida é a idade estimada. A coleta de dados é executada de duas formas diferentes. As idades verdadeiras foram reveladas após a coleta. Esse é o resumo dos fatos. Agora vem a interpretação estatística dos dados e a conclusão que confirma, rechaça ou refaz a hipótese.

A aplicação do **teste t** para uma população pode dizer se a idade verdadeira do professor ou do aluno está dentro do intervalo de confiança de 95% traçado pelas estimativas. O resultado foi o seguinte: em ambos os casos, a idade verdadeira ficou fora do intervalo das estimativas. A idade média estimada para o professor foi superior à verdadeira. O inverso aconteceu para o aluno. Quando se amplia o intervalo para 99%, a idade do professor fica dentro da estimativa. Nesse ponto já temos subsídios suficientes para dizer que, de fato, “as aparências enganam”. Por quê?

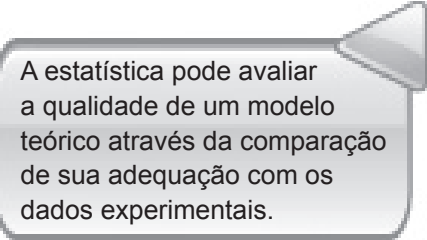
A média de idade estimada do professor foi mais próxima da idade verdadeira que a média do aluno, por isso ficou dentro do intervalo de estimativa de 99% de confiança. Ou seja, a estimativa da idade do professor teve mais exatidão que a do aluno. O motivo provável é que maior número de aspectos ou variáveis foi considerado para o professor além da simples aparência.

A frase estatística “grande precisão não significa grande exatidão” verificou-se, pois a dispersão das idades em torno da média (desvio-padrão) do professor foi maior que a do aluno. Ou seja, houve maior precisão nas estimativas para a idade do aluno, porém longe do valor verdadeiro. Esse exemplo pode ter resultados diferentes dependendo dos fatores que influenciam as pessoas que estimaram as idades. O importante é saber que a estatística pode responder se “as aparências enganam” ou não, dentro do contexto específico do “experimento”.

Palavras-chave: teste t para uma população; precisão; exatidão; estimativa; variáveis.

1.8 Nas Passarelas da Estatística

A moda e os modelos fazem parte também das passarelas da estatística. Encontramos as palavras moda e modelo dentro da ciência Estatística e vamos investigar se há uma proximidade desses termos com os que ouvimos falar na televisão.



A estatística pode avaliar a qualidade de um modelo teórico através da comparação de sua adequação com os dados experimentais.

Consultando um especialista ao meu lado, soube que Gisele Bündchen (para escrever o sobrenome correto tive que consultar o google!) é uma modelo brasileira. Neste caso específico, a palavra modelo é apenas uma profissão. Não quer significar “modelo de brasileira”, pois não se trata de uma brasileira típica em sua fisionomia.

Seguramente, Gisele Bündchen não se parece com as mulheres piauienses. Também não é uma modelo de beleza em si, pois isso não existe. O ideal de beleza não é universal e varia com o tempo. As gordinhas e branquinhas já estão consagradas em muitas obras de arte do passado, por exemplo, “As três graças”, de Rafael.

Muitas vezes, o papel de uma modelo é lançar uma moda. Desfilando na passarela com algum tipo de traje de uma coleção, ela se torna “modelo” para as consumidoras que se imagina elegantes e charmosas caso venham a vestir aquele tipo de roupa. Se mais gente pensar assim, a moda está lançada.

A moda, no sentido estatístico, é a constatação da ocorrência de um evento de maior frequência. Um olhar atento talvez veja a moda em nossas cidades diferente da moda falada na mídia. Por exemplo, há uma grande quantidade de homens que usam calça jeans em Teresina; não há outro tipo de calça que supere tão grande quantidade de pessoas que a usam. Portanto, jeans

é moda em calça no sentido estatístico. Na época da copa do mundo, houve uma moda (estatística) de andar com uma camisa amarela escrita Ronaldinho.

Um modelo científico quer ser uma representação da realidade. Quer conter aspectos da realidade que são relevantes. Várias leis da Física nasceram de modelos bem sucedidos. Quando estes aspectos da realidade podem ser medidos, os modelos podem ter uma formulação matemática que são aplicáveis aos resultados experimentais. O sucesso dos modelos em explicar a experiência conduz ao passo seguinte de qualquer ciência, que é a utilização dos modelos na previsão do comportamento dos objetos da experiência.

Neste ponto aparece a Estatística. A Estatística pode avaliar a qualidade de um modelo teórico através da comparação de sua adequação com os dados experimentais. Por exemplo, $F = m \cdot a$ é uma relação matemática entre a força aplicada (F) e a aceleração (a) de uma massa (m). Esta relação pode ser avaliada pela medida dessas grandezas (força, massa e aceleração). Esse modelo é adequado dentro da mecânica newtoniana.

Nas passarelas da vida, as modas e os modelos são impostos. Sua aceitação ou não dependerá dos consumidores. Nas passarelas da Estatística, a moda precisa ser constatada (medida) e os modelos precisam ser avaliados para serem úteis ao desenvolvimento da ciência.

Palavras-chave: moda; modelo; ciência estatística.



UNIDADE 2

Erros em Medidas Experimentais

2

ERROS EM MEDIDAS EXPERIMENTAIS

2.1 Introdução

O nosso dia-a-dia está repleto de números resultantes de uma medida, tais como: a distância entre duas cidades, a temperatura em um determinado local, a pressão de um pneu, a massa de um pacote de arroz, a temperatura de uma criança, a pressão arterial, a dosagem de glicose no sangue, a velocidade de um carro, a porcentagem de votos de um determinado candidato em uma eleição e muitos outros.

Você é capaz de se lembrar de outros valores numéricos em seu cotidiano, resultante de uma medida experimental? Não deve ser difícil.

Há muitos outros “números” com os quais nos deparamos que são resultantes de operações matemáticas realizadas utilizando medidas experimentais como, por exemplo, uma pessoa que está se submetendo a uma dieta de baixa caloria e precisa acompanhar a perda de peso, portanto, se realiza uma subtração do peso final do inicial. É possível também calcular a velocidade de uma pessoa se for dividida a distância percorrida pelo tempo gasto para seu deslocamento.

Da mesma forma, o dia-a-dia do químico é repleto de medidas experimentais e são ainda realizadas várias operações matemáticas com os valores numéricos resultantes dessas medidas.

Cada uma dessas medidas é acompanhada de uma incerteza. Quem nunca subiu em uma balança para saber sua massa e não ficou impaciente porque o ponteiro não parava para poder fazer a medida? Ou quem nunca viu uma balança que, mesmo sem ninguém sobre ela, marcava alguma massa? Essas mesmas dificuldades provavelmente já foram observadas em um mercado quando foram pesadas algumas frutas.

Nessas medidas há dois tipos de incerteza:

a) Aquela devido à movimentação do ponteiro em torno de um valor médio (erro indeterminado);

b) Aquela que resultará em uma massa registrada diferente da real (erro determinado).

Quem quer dizer que está pesando mais que sua massa real ou quer pagar a mais pela fruta que está comprando?

Diante disso, é possível constatar que toda medida está sujeita a dois tipos de erros, aqueles que levam a variações em torno da média (erros indeterminados) e aqueles que levam a resultados maiores ou menores que os valores reais (erro determinado).

A seguir, vamos discutir as incertezas nas medidas experimentais, as incertezas resultantes das quatro operações matemáticas básicas, os tipos de erros envolvidos nas medidas experimentais e seus efeitos sobre as medidas e como evitar ou avaliar esses erros.

2.2 Algarismo Significativos

Quando se faz uma medida em uma balança técnica (Figura

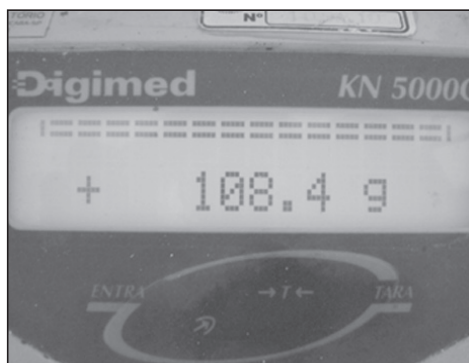


Figura 2.1 - Balança técnica

2.1), e a massa obtida é 108,4g, todos esses algarismos representam a massa do objeto que está sendo pesado, ou seja, todos os algarismos são significativos. O último algarismo representa a incerteza da balança, e consequentemente, na massa medida.

Essa balança técnica digital (Figura 2.1) apresenta incerteza de $\pm 0,1g$, isso significa que, durante a

medida, a massa apresentada no mostrador pode variar de 0,1g para mais ou para menos, ou seja, pode ser observada uma oscilação entre 108,3 e 108,5 g.

Esse último algarismo da medida é chamado de duvidoso, ele indica que a incerteza está na primeira casa decimal. A medida 108,4g possui quatro algarismos significativos, e o último (4) é o duvidoso.

Uma medida que apresenta o número zero necessita de atenção para determinação da quantidade de algarismos significativos. O zero à esquerda nunca é significativo, ele é usado apenas para expressar a ordem de grandeza. O zero no meio do número (108,4g) sempre é significativo. O zero à direita só é significativo se for resultante de medida experimental, como, por exemplo, a massa de 205,0g de um objeto, feita

O algarismo duvidoso representa a incerteza na medida experimental

na balança técnica já citada anteriormente.

Para conversão de unidades devem ser preservados todos os algarismos significativos, inclusive o duvidoso. Por exemplo, 108,4g é igual a 0,1084kg ou $108,4 \cdot 10^{-3}$ kg, ou ainda, 108400mg ou $108,4 \cdot 10^{-3}$ mg.

Todos esses valores resultantes da conversão têm o mesmo número de algarismos significativos que a medida original (108,4g). Os dois zeros à direita no número 108400 não são significativos, pois não são resultantes de medidas experimentais, foram introduzidos apenas para conversão de unidades. Da mesma forma, o zero à esquerda no número 0,1084kg não é significativo.

Se o objeto pesado em balança técnica fosse agora pesado em balança analítica, que possui incerteza de $\pm 0,0001$ g (Figura 2.2), a massa obtida seria 108,4000g. Nesse caso, a medida apresentaria sete algarismos significativos. Os três zeros à direita (108,4000g) também seriam significativos, pois seriam resultantes de uma medida



Figura 2.2 - Balança analítica

experimental, sendo que o último seria o duvidoso. A omissão desses três últimos zeros daria a falsa ideia de que o objeto teria sido pesado em balança técnica.

2.3 Algarismo Significativos em Cálculos

Raramente, a medida experimental traz a informação desejada pelo químico. Normalmente, é preciso realizar alguma operação matemática e a incerteza no resultado do cálculo deve expressar as incertezas associadas a cada uma das medidas empregadas. A seguir são apresentados alguns exemplos.

► Adição e subtração

O resultado da operação deve conter o mesmo número de **casas decimais** da medida de menor certeza, ou seja, daquela que tem o menor número de casas decimais.

Adição e subtração: o resultado final apresenta o número de casas decimais igual ao da medida com menor número de casas decimais.

Exemplo:

a) Um frasco contém 500,0g de cloreto de sódio. Para o preparo de uma solução do sal pesou-se 0,1906g, em balança analítica. Qual a massa de NaCl que restou no frasco do reagente?

$$\begin{array}{r} 500,0 \\ - 0,1906 \\ \hline 499,8094 \end{array}$$

A medida com menor certeza é 500,0g, que possui apenas uma casa decimal, portanto, o resultado final deve conter apenas uma casa decimal. Como o número que corresponde à terceira casa é menor que cinco, basta ignorar todos os números a partir da segunda casa decimal e o último algarismo significativo permanece inalterado.

Restaram no frasco, após a pesagem, 499,8g de NaCl.

b) Calcular a massa molar do NaCl a partir das massas atômicas do sódio (22,9898g mol⁻¹) e do cloro (35,453g mol⁻¹).

$$\begin{array}{r} 35,453 \\ + 22,9898 \\ \hline 58,4428 \end{array}$$

Obs: O último algarismo significativo não é alterado se o número seguinte for menor que cinco.

A massa atômica do cloro possui o menor número de casas decimais (3), portanto, a massa molar do NaCl deve ter apenas três casas decimais, ou seja, 58,443g mol⁻¹. Neste caso, a quarta casa corresponde a um número maior que 5, assim, o último algarismo significativo é aumentado em uma unidade.

Obs: O último algarismo significativo é aumentado em uma unidade se o número seguinte for maior que cinco.

► Multiplicação e divisão

O resultado da operação deve apresentar o mesmo número de

algarismos significativos da medida de menor certeza, ou seja, daquela que tem o menor número de algarismos significativos.

Exemplo:

a) Calcular a quantidade de matéria existente em 0,1906g de NaCl.

$$n = 0,1906/58,443 = 0,0032613$$

A massa do sal possui quatro **algarismos significativos** e a massa molar apresenta cinco algarismos significativos, portanto, o resultado deve apresentar apenas quatro algarismos significativos: $0,003261 = 3,261 \cdot 10^{-3} \text{mol}$.

b) Uma solução de NaCl foi preparada em um balão volumétrico de 250mL a partir da dissolução de $3,261 \cdot 10^{-3} \text{mol}$ do sal. Calcule sua concentração.

$$M = n/V = 3,261 \cdot 10^{-3} / 0,250 = 0,01304$$

O volume é a medida de menor certeza, com três algarismos significativos, portanto, a concentração da solução é $0,0130 = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. O zero à direita não pode ser omitido, ele é o algarismo significativo duvidoso.

SAIBA MAIS

Multiplicação e divisão: o resultado final apresenta o número de algarismos significativos iguais aos da medida com menor número de algarismos significativos.

2.4 Tipos de Erros em Medidas Experimentais

Toda medida experimental está sujeita a diversos tipos de erros. O exemplo a seguir permite entender como esses erros podem afetar o resultado.

Exemplo:

Um analista deseja testar quatro balanças técnicas para avaliar a confiabilidade de suas medidas, para isso mediu a massa de um peso padrão de 10,00 gramas por cinco vezes, em cada uma das balanças (A, B, C, D). O resultado está apresentado na Figura 2.3.

Não havendo erro associado às medidas, as cinco massas obtidas em cada balança deveriam ser todas iguais a 10,00 g, que é a massa do peso padrão, chamada de valor verdadeiro (X_v). No entanto, avaliando-se a Figura 1.4 observam-se dois aspectos diferentes:

a) Em nenhuma das balanças usadas as cinco medidas apresentaram o mesmo valor;

b) Há uma variabilidade da média aritmética das cinco medidas para as quatro balanças.

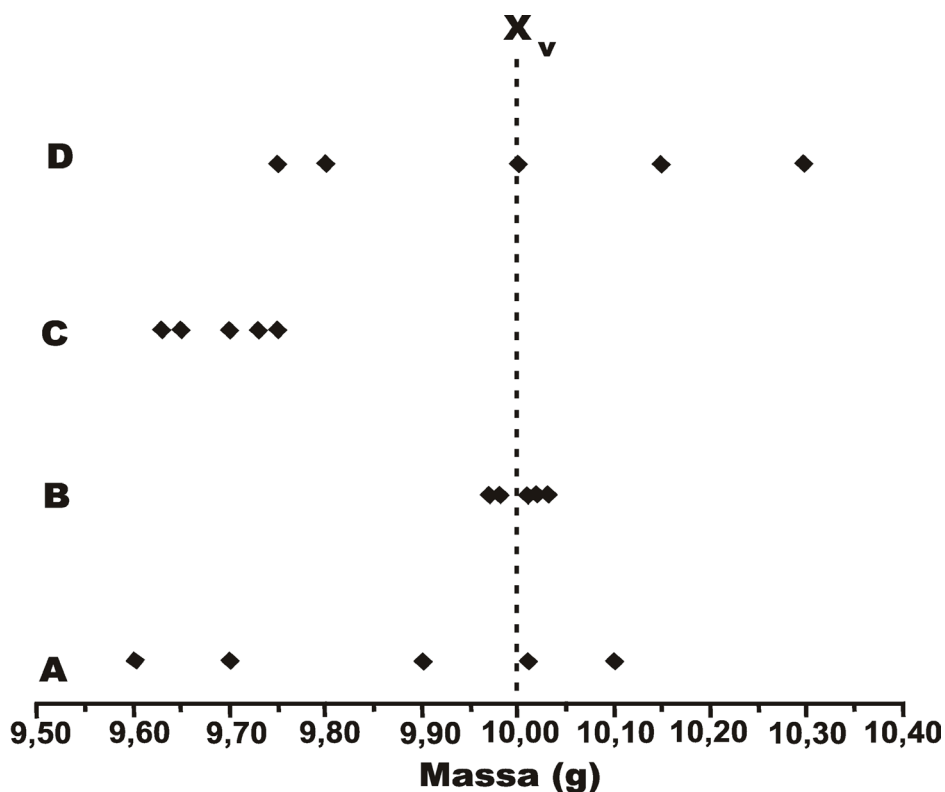


Figura 1.3 – Massa de um peso padrão de 10g obtidas em quatro balanças (A, B, C, D)

Os resultados obtidos através da balança **A** apresentam grande dispersão, ou seja, os resultados individuais (X_i) são bem diferentes. Além disso, a média aritmética ($\bar{x} = 9,86\text{g}$) está abaixo do valor verdadeiro.

Avaliando-se os resultados obtidos com a balança **B**, observa-se que as medidas individuais estão bem próximas entre si e que a média ($10,00\text{g}$) é igual ao valor verdadeiro.

Já na pesagem com a balança **C** há pouca dispersão dos dados, porém, a média ($9,62\text{g}$) é menor que X_v .

Finalmente, para a balança **D**, a massa média ($10,00\text{ g}$) é igual ao valor verdadeiro, mas os valores individuais estão bastante dispersos.

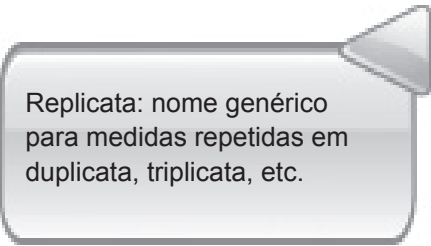
Dessa forma, é possível constatar que os fatores que fazem com que a média aritmética não se iguale ao valor verdadeiro são diferentes daqueles que levam à dispersão das medidas individuais em torno da média, ou seja, há dois tipos de erros independentes um do outro.

Os erros que fazem com que a média aritmética seja maior ou menor que o valor verdadeiro são chamados **determinados** ou **sistemáticos**, eles têm valor definido e podem ser evitados ou descontados do valor da medida experimental.

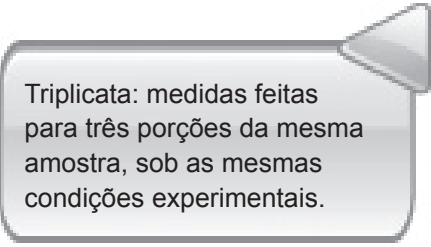
Aqueles erros que levam à dispersão dos resultados, ou seja, que fazem com que os resultados das replicatas sejam distribuídos mais ou menos uniformemente em torno da média são chamados erros **indeterminados** ou **aleatórios**. Eles não podem ser identificados nem mensurados, mas podem ser avaliados através de tratamento estatístico.

A dispersão dos dados em torno do valor médio é denominada **precisão**. Quanto menor a dispersão, maior será a precisão. A proximidade da média com o valor verdadeiro é chamada exatidão.

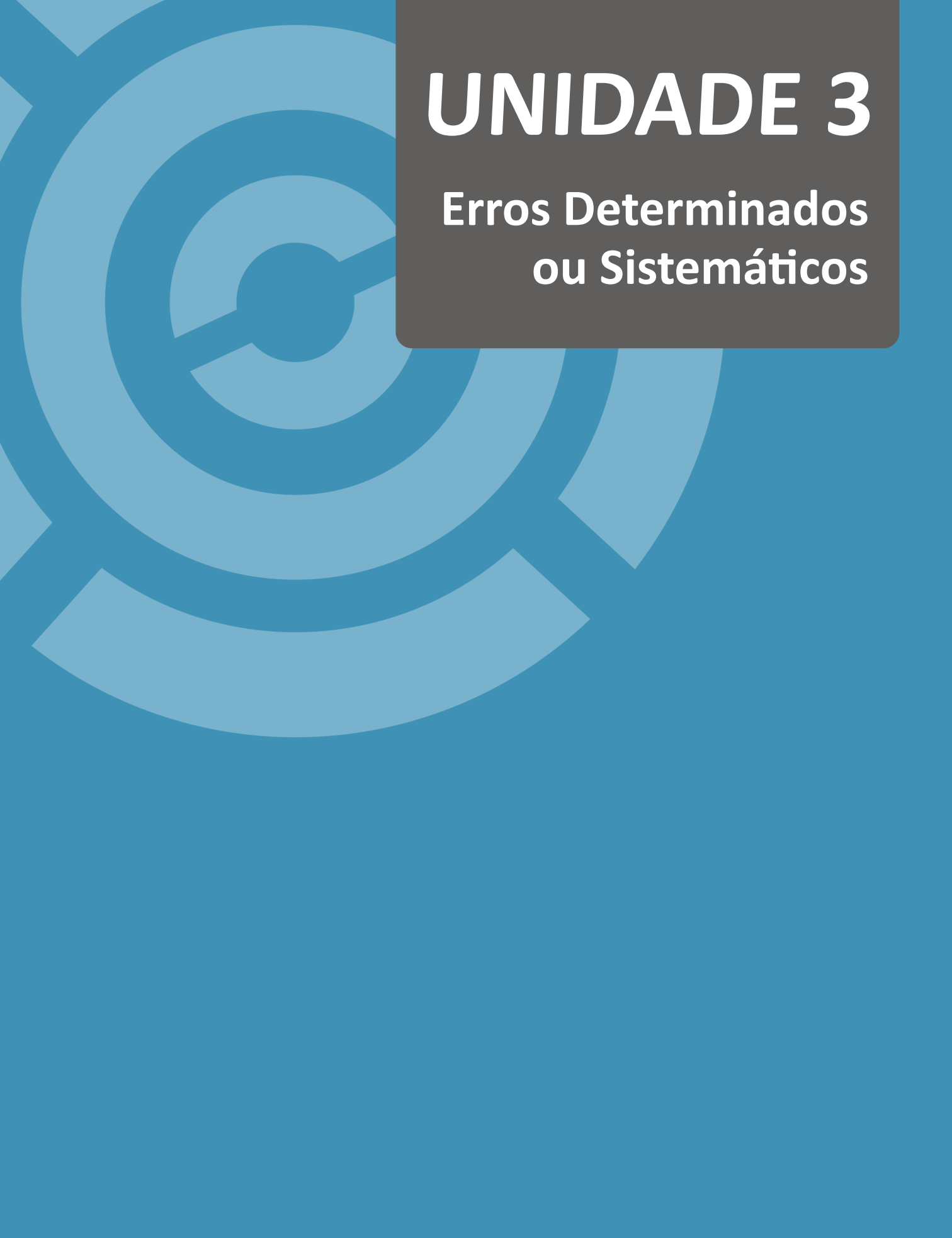
No exemplo anterior, o conjunto de medidas **B** e **C** destaca-se por sua precisão, enquanto que as medidas **B** e **D** apresentam boa exatidão. O ideal analítico é representado pelo conjunto de dados obtidos com a balança **B** que apresenta **melhor exatidão** e **maior precisão**, portanto, esta balança deveria ser usada pelo químico analítico em suas pesagens.



Replicata: nome genérico para medidas repetidas em duplicata, triplicata, etc.



Triplicata: medidas feitas para três porções da mesma amostra, sob as mesmas condições experimentais.



UNIDADE 3

**Erros Determinados
ou Sistemáticos**

3

ERROS DETERMINADOS OU SISTEMÁTICOS

3.1 Introdução

Em uma análise quantitativa são realizadas várias medidas manuais ou instrumentais de propriedades químicas ou físico-químicas do sistema em estudo. Todas essas etapas que antecedem a medida e a própria medida estão sujeitas a erros determinados. Para que se possa detectar e avaliar a ordem de grandeza do erro determinado é importante que todas as replicatas sejam analisadas sob as mesmas condições experimentais, para que esse erro possa ser reproduzido, se não com valores numéricos idênticos, pelo menos eles devem permanecer na mesma ordem de grandeza. Infelizmente, nem sempre esses erros são facilmente detectados.

Amostra: porção representativa retirada da população que se deseja analisar; é uma miniatura da população.

Para se evitar os erros sistemáticos é preciso que haja um amplo estudo antes mesmo de iniciar a análise da **amostra** e utilização dos métodos analíticos adequados para quantificar o **analito**, de preferência naquela amostra em particular, bem como o uso e reagentes com grau de pureza adequado ao método por um analista com experiência no uso desse método.

Analito: componente da amostra que se deseja determinar a concentração.

Nessas condições, os erros determinados podem ser minimizados, mas dificilmente serão eliminados. No entanto, eles podem ser avaliados e descontados, assim, o resultado final da análise pode aproximar-se do valor verdadeiro.

Os erros sistemáticos podem ser classificados em três grupos: de método, instrumentais e pessoais.

3.2 Erros de Método

Quando se escolhe um método faz-se a suposição de que apenas o analito responda a esse método, ou seja, que o método seja específico. Porém, podem existir outras espécies presentes na amostra (interferentes) que também reagem da mesma forma que o analito ou apresentam uma propriedade físico-química semelhante a ele. Assim, o resultado da análise não representará apenas o analito, mas também o interferente, levando a um resultado maior que o valor verdadeiro para todas as replicatas. Esse erro poderia ser corrigido utilizando um método mais específico ou separando os interferentes antes da análise.

Outro exemplo é o uso de um indicador inadequado em uma titulação que pode levar a resultados analíticos maiores ou menores que o valor verdadeiro. Para a escolha correta do indicador seria necessário conhecer a constante de equilíbrio da reação e consultar uma curva de titulação.

3.3 Erros Instrumentais

Vários instrumentos usados em análise podem apresentar algum defeito ou estarem descalibrados. Um exemplo típico é a balança (veja exemplo do item 1.4), que se não estiver calibrada levará a resultados maiores ou menores que o valor verdadeiro.

É muito comum também erros por falta de calibração de buretas, pipetas e balões volumétricos devido a defeitos de fabricação ou uso inadequados dos mesmos. Isso faz com que os volumes contidos ou dispensados sejam maiores ou menores que os indicados nesses aparelhos. Nesses dois casos, a calibração de forma adequada resolveria o problema.

Aparelhos eletrônicos com pHmetro e espectrofotômetro também estão sujeitos a erros e precisam ser constantemente calibrados.

3.4 Erros Pessoais

Erros Pessoais estão associados ao operador, que pode não ter a habilidade necessária para a manipulação de um equipamento para a observação do menisco no ajuste do volume de uma bureta, pipeta ou balão volumétrico, ou para a observação de cor de uma solução, como é necessário na detecção do ponto final de uma titulação.

Para evitar ou minimizar esses erros, o analista deve ser treinado para essas observações e manipulações antes de iniciar a análise das amostras.

Outro erro pessoal, talvez mais grave que os citados acima, é o de pré-julgamento. Acontece quando o analista pensa que sabe qual deve ser o resultado da análise, ou por ter alguma informação prévia sobre a amostra ou por já ter realizado uma análise da mesma anteriormente. Assim, ele força os resultados posteriores a coincidir com aquele que ele supõe que seja correto. Para evitar esse erro só mesmo uma mudança de conduta do analista: para cada replicata analisada ele deve supor que seja sempre a primeira, ou seja, ele não conhece a concentração do analito na amostra.

3.5 Detecção de Erros Determinados

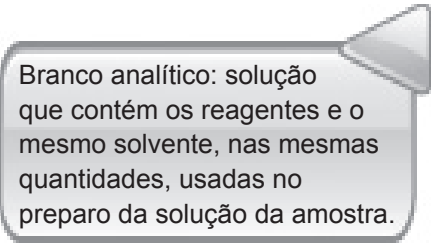
Um problema na detecção de erros determinados é que não se conhece a concentração do analito na amostra que se está analisando, se esta fosse conhecida não haveria necessidade da análise.

Mesmo com todos os cuidados necessários para a aplicação do método, não há garantia de que não haja nenhum erro sistemático. Uma análise envolve uma série de etapas: amostragem, solubilização da amostra, imobilização ou separação de interferentes e, finalmente, a medida propriamente dita. Os erros podem estar presentes em cada uma dessas etapas e eles não são tão facilmente detectados.

Há alguns artifícios que podem ser usados para detectar esses erros.

3.5.1 Branco analítico

Consiste em preparar uma solução contendo todos os reagentes presentes na solução da amostra, exceto esta, a qual deve ser substituída por igual volume de solvente, e submetê-lo à análise da mesma forma que a amostra. A medida do branco representará o sinal analítico devido ao solvente e aos reagentes usados no preparo da amostra. Este deve ser descontado do sinal obtido na análise, assim são descontados os erros determinados devido a esses reagentes.

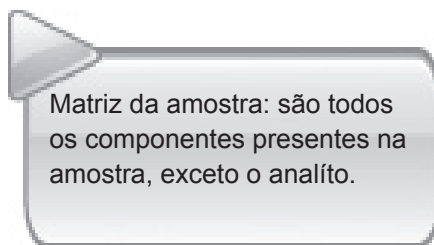


Branco analítico: solução que contém os reagentes e o mesmo solvente, nas mesmas quantidades, usadas no preparo da solução da amostra.

3.5.2 Matriz sintética

Na amostra não está presente apenas o analito, mas também outros componentes que podem interferir na análise e levar a erros determinados. Esses outros componentes são chamados de matriz da amostra.

Se houver conhecimento dos componentes da matriz é possível preparar uma matriz sintética e submetê-la ao mesmo processo analítico da amostra. O sinal resultante será devido a esses componentes da



matriz bem como do branco, já que foram usados os mesmos reagentes que no preparo do branco. Assim, descontando o sinal da matriz do sinal da amostra são descontados os erros devido à matriz e aos reagentes.

Uma dificuldade para esse procedimento é que dificilmente se conhece a composição da matriz, particularmente em amostras complexas e de origem natural, como plantas, águas de rio, alimentos, etc.

3.5.3 Comparação com método padrão

Para determinadas amostras há um ou alguns métodos que já estão bem estabelecidos e podem ser considerados como padrões, ou seja, seus resultados, se aplicados de forma criteriosa, fornecem resultados confiáveis. Eles são bastante usados para comparar os resultados de novos métodos analíticos.

3.5.4 Material de referência padrão

É possível preparar uma **solução padrão** do analito de forma bastante cuidadosa, submetê-la ao processo analítico e verificar se o resultado encontrado na análise corresponde à quantidade que de fato existia na solução padrão. Se a concentração obtida pela análise for diferente daquela da solução padrão significa que há um erro determinado envolvido no método.

De fato, a análise de uma solução padrão é o início do desenvolvimento de um método, no entanto, o simples fato de se obter um resultado satisfatório não significa que o método não está sujeito a erros determinados, pois a solução padrão não contém a matriz da amostra, apenas o analito.

Estão disponíveis comercialmente **materiais de referência padrão**, que são amostras cuja concentração de um ou mais analitos são conhecidas com segurança, pois foram determinadas através de métodos adequados em laboratórios confiáveis, essas concentrações podem ser tomadas como o valor verdadeiro. Aplica-se, então, o método analítico de interesse e compara-se o resultado com o valor verdadeiro. Se os resultados forem iguais o método em questão está livre de erros determinados.

3.6 Cálculo do Erro

Para quantificar o erro determinado em uma medida é feita sua comparação com o valor verdadeiro (X_v). Ele pode ser expresso através do erro absoluto ou erro relativo.

Erro absoluto

O erro absoluto é calculado a partir da seguinte expressão (Equação 3.1):

$$E = X - X_v \quad (3.1)$$

Pode-se observar que o erro pode ser positivo ou negativo, dependendo se o resultado experimental é maior ou menor que X_v , respectivamente. A unidade do erro é a mesma da medida experimental.

Exemplo:

a) No exemplo apresentado no item 2.4, um peso padrão de 10,00g foi pesado em quatro balanças diferentes. Calcular o erro na pesagem para as balanças A e B.

Balança A: massa média = 9,86g
 $E = 9,86 - 10,00 = -0,14g$

Balança B: massa média = 10,00g
 $E = 10,00 - 10,00 = 0,00g$

b) Fez-se a pesagem de um peso padrão de 100,00 g e obteve-se a massa de 100,14 g. Calcular o erro na pesagem.

$$E = 100,14 - 100,00 = 0,14\text{g}$$

Erro relativo

O erro relativo é calculado da seguinte forma (Equação 3.2):

$$E_r = \frac{E}{x_v} \quad (3.2)$$

Normalmente é dado em porcentagem (%) ou partes por mil (‰). Ele permite comparações em situações em que as ordens de grandeza das medidas são diferentes.

Exemplo:

a) Calcular o erro relativo na pesagem de um peso padrão de 10,00g cujo erro é 0,20g.

$$E_r = \frac{0,20}{10,00} \cdot 100 = 2,0\%$$

$$E_r = \frac{0,20}{10,00} \cdot 1000 = 20\%$$

b) Calcular o erro relativo na pesagem de um peso padrão de 100,00g cujo erro é 0,20g.

$$E_r = \frac{0,20}{100,00} \cdot 100 = 0,20\%$$

ou

$$E_r = \frac{0,20}{100,00} \cdot 1000 = 2,0\%$$

Pode-se perceber que, embora os erros absolutos sejam iguais, os erros relativos são distintos, pois as ordens de grandeza dos valores verdadeiros são diferentes, ou seja, um desvio de 0,20g é mais significativo para uma massa de 10,00 g que para uma massa de 100,00g.

Outro aspecto importante a se considerar é que os números 100 ou 1000, multiplicados ao erro relativo, não são resultantes de uma medida experimental, a única função é a de expressar os resultados em porcentagem ou partes por mil, portanto, ele não são utilizados no momento da avaliação do número de algarismos significativos para a apresentação do resultado final.



UNIDADE 4

Distribuições de Frequências

4

DISTRIBUIÇÕES DE FREQUÊNCIAS

4.1 Introdução

Tomando uma caixa de fósforos e pesando cada um dos palitos podemos obter a massa média dos palitos daquela caixa. Neste caso, sabemos exatamente o valor da massa média daquele sistema de estudo (caixa de fósforos).

Vamos supor que a massa **média** dos palitos seja de 0,103 g ou 103 mg. Embora esta informação estatística seja importante, ela é insuficiente para conhecer as variações de massa entre esses palitos.

O parâmetro estatístico que melhor informa esta variação é conhecido como **desvio padrão**. Supondo que o desvio padrão desta amostra seja de 0,013 g ou 13 mg, passamos a ter uma visão sobre a variação de massa entre os palitos daquela caixa.

Outro parâmetro estatístico, o **coeficiente de variação**, que traz a relação percentual entre o desvio padrão e a média, ficaria em torno de 12,6%. Esse parâmetro também quantifica esta variabilidade entre as massas dos palitos.

A utilização de parâmetros estatísticos, como média e desvio padrão, tem como pressuposto que a distribuição dos dados quantitativos (massas dos palitos) segue uma **distribuição normal**.

Para que uma distribuição seja considerada normal é necessário que as variações entre massas sejam simétricas em torno da média, que haja grande quantidade de palitos com massas próximas à massa média e apenas uma quantidade pequena de palitos esteja afastados do valor médio.

Uma maneira visual de identificar se uma série de medidas segue uma distribuição próxima à distribuição normal é construindo um **histograma**. O histograma é um gráfico de colunas contendo no eixo x as medidas divididas em intervalos e no eixo y a frequência com que as

mesmas ocorreram.

Mesmo quando um conjunto de dados experimentais segue uma distribuição normal, o seu histograma não será perfeitamente simétrico, pois a curva normal foi concebida para um número grande ou infinito de medidas.

Para as situações concretas de análise estatística de dados em um laboratório químico podemos utilizar outras distribuições. Elas assemelham-se à distribuição normal, porém, levam em consideração o número finito de medidas (N) e o intervalo de confiança que se deseja (geralmente 95%). Este é o caso das **distribuições t de Student**.

Agora, será melhor delineado tudo que foi apresentado nesta introdução.

4.2 Histograma

Esta seção tem como objetivo mostrar como construir um histograma a partir de um conjunto de dados (massa de palitos expressa em gramas) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Massa de palitos

Massa (g)			
0, 102	0, 105	0, 095	0, 113
0,099	0,115	0, 098	0, 113
0,076	0,093	0,123	0,096
0,113	0,103	0, 086	0, 088
0,091	0,091	0,103	0,104
0,134	0,110	0, 090	0, 100
0,138	0,111	0, 096	0, 111
0,199	0,100	0, 098	0, 105
0,105	0,104	0, 124	0, 103
0,092	0,099	0, 090	

O primeiro passo é construir intervalos regulares e contar quantas medidas estão em cada intervalo, como o apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Conjunto de dados distribuídos por classes (intervalos) de massas

Intervalo	Centro de intervalo	Quantidade
0,065 - 0,075	0,07	0
0,075 - 0,085	0,08	1
0,085 - 0,095	0,09	9
0,095 - 0,105	0,10	18
0,105 - 0,115	0,11	7
0,115 - 0,125	0,12	2
0,125 - 0,135	0,12	1
0,135 - 0,145	0,12	1
0,145 - 0,156	0,15	0

Na linha horizontal (eixo x), marcam-se os pontos correspondentes ao centro do intervalo e acima de cada ponto coloca-se uma coluna com altura proporcional à quantidade de palitos (Figura 4.1).

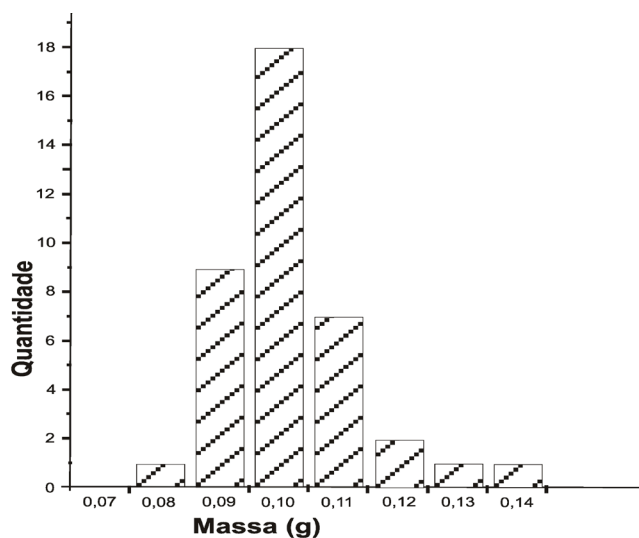


Figura 4.1 - Histograma referente aos dados da Tabela 4.2

Observe o formato do histograma, ele não é perfeitamente simétrico, porém, a grande maioria dos palitos encontram-se em torno do valor médio de 0,103 g, tendo apenas poucos palitos com massa muito maior ou muito menor que o valor médio. A inspeção visual do histograma com a distribuição da variável em questão (massa dos palitos) indica que a variável estudada tem uma distribuição próxima à distribuição normal.

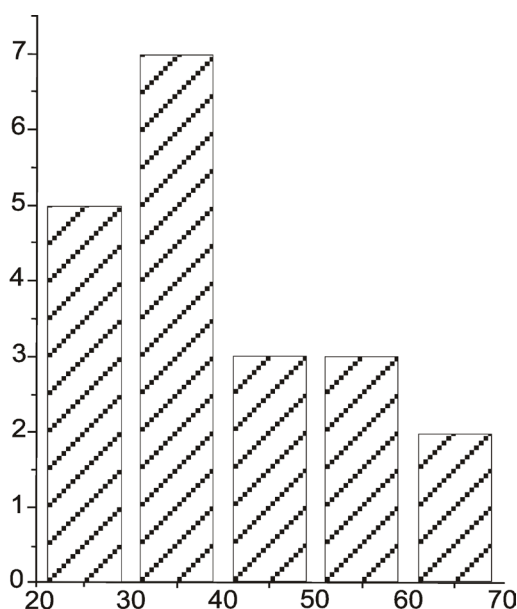
Observe que nem toda distribuição tende a ser simétrica em torno da média. Um exemplo é a distribuição dos números sorteados da mega-sena. A distribuição neste caso é uniforme, pois todos os sessenta números têm a mesma chance de ocorrer.

Exercício resolvido

1. Construa o histograma do conjunto de dados abaixo referentes à idade de 20 pessoas.

Idades: 50; 55; 30; 22; 36; 45; 25; 67; 51; 47; 23; 35; 35; 48; 29; 38; 35; 63; 20; 38

Classe	Ponto central	Frequência
20 - 30	25	5
30 - 40	35	7
40 - 50	45	3
50 - 60	55	3
60 - 70	65	2



2. Calcule a média a partir das idades

Somam-se todas as idades e divide-se por 20.

Soma: 792 Média = 39,6

Como os valores individuais não apresentam nenhuma casa decimal, a idade média também não deve apresentar, ou seja, ela é 40 anos.

3. Calcule a média a partir da distribuição de frequências

Nesse caso, é uma média ponderada. Deve-se multiplicar cada valor de frequência (quantas idades em cada classe) pelo valor de idade central da classe e somente depois é que se deve somar para achar a média. O valor deve ser bem próximo ao anterior.

Classe	Ponto central (P)	Frequência (F)	P X F
20 - 30	25	5	75
30 - 40	35	7	245
40 - 50	45	3	135
50 - 60	55	3	165
60 - 70	65	2	130
Somatório		20	750

A média será $750/20 = 37,5$.

Nesse caso, a idade média é 38 anos.

A primeira maneira de calcular a média é mais correta, enquanto a segunda era mais prática, no passado, quando não se dispunha de programas computacionais para o cálculo de grande quantidade de dados.

4.3 Função Gaussiana

A função matemática conhecida como gaussiana apresenta algumas propriedades que explicam o seu uso particular em estatística.

Uma função gaussiana é do tipo (Equação 4.1):

$$f(x) = a \exp \left[-\frac{(x-b)^2}{c^2} \right] \quad (4.1)$$

Analisando-se o papel de cada um dos três parâmetros que aparecem nesta fórmula (**a**, **b** e **c**), observa-se que o maior valor numérico que a função gaussiana pode atingir acontecerá quando **x** for igual a **b** e será igual ao valor de **a**, ou seja (Equação 4.2):

$$f(b) = a \exp \left[-\frac{(b-b)^2}{c^2} \right] = a \quad (4.2)$$

Esta função é simétrica em torno do ponto **b**, pois o valor **(x-b)** está elevado ao quadrado. O valor de **c** é proporcional à largura da curva gaussiana. Simplificando, pode-se dizer que **a** representa a altura (Figura 4.2), **b** o ponto central (Figura 4.3) e **c** a largura (Figura 4.4) de uma curva gaussiana.

Numa analogia com um histograma de uma distribuição simétrica, seria possível identificar **a** como o maior valor de frequência, o **b** como o valor médio e **c** como a variação do histograma em torno da média.

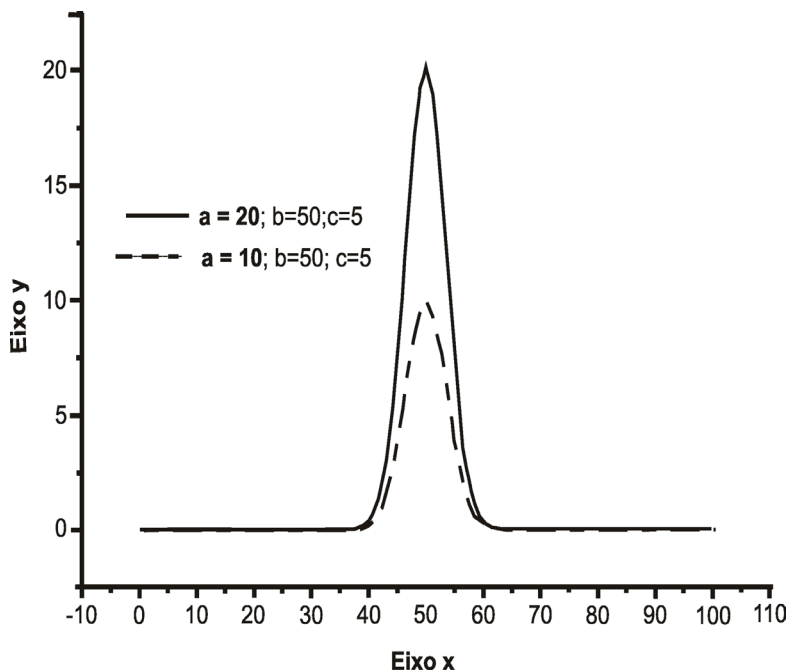


Figura 4.2 - Duas curvas gaussianas que diferem apenas no valor de sua altura máxima (**a**)

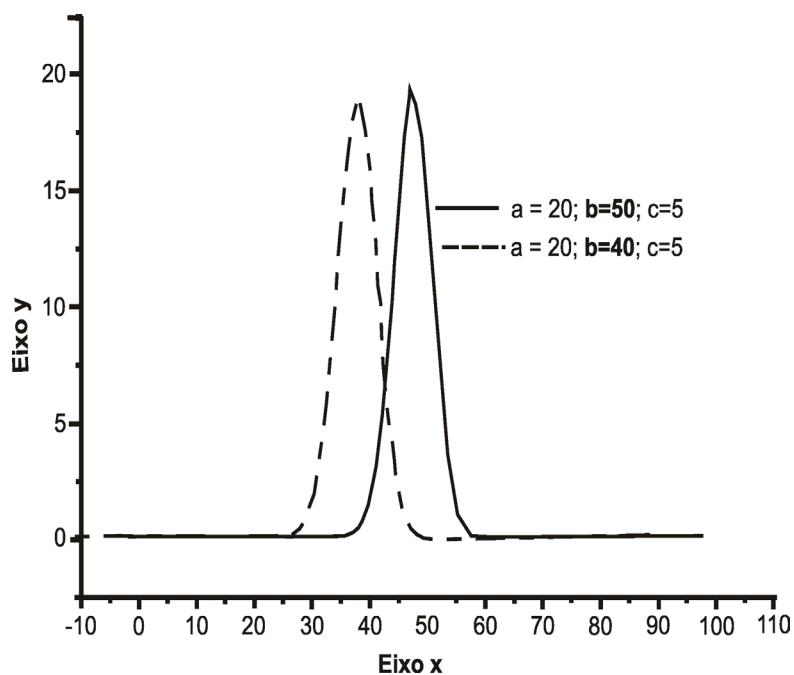


Figura 4.3 - Duas curvas gaussianas que diferem apenas no valor de sua posição média (**b**)

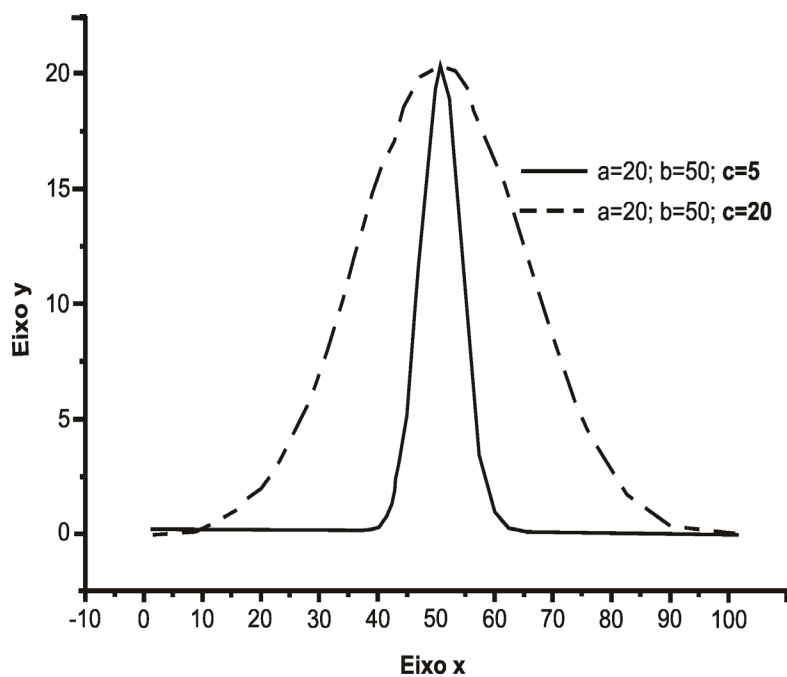


Figura 4.4 - Duas curvas gaussianas que diferem apenas no valor de sua largura (**c**)

4.4 Distribuição Normal

Pelas propriedades da função matemática gaussiana, ela pode ser adaptada para atender às finalidades estatísticas. A curva normal, que origina a distribuição normal, é um caso especial de função gaussiana, sua fórmula matemática é (Equação 4.3):

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right] \quad (4.3)$$

Como a área sob uma curva normal é padronizada, ela deixa de ter três parâmetros como as demais gaussianas e tem apenas os dois parâmetros básicos de estatística: a média da população (μ) e o desvio padrão (σ).

Quando a distribuição de frequências de uma variável que segue a distribuição normal é apresentada na forma de um histograma (Figura 4.5), a tendência deste é ficar cada vez mais parecido com uma curva normal quando o valor das medidas tende a infinito.

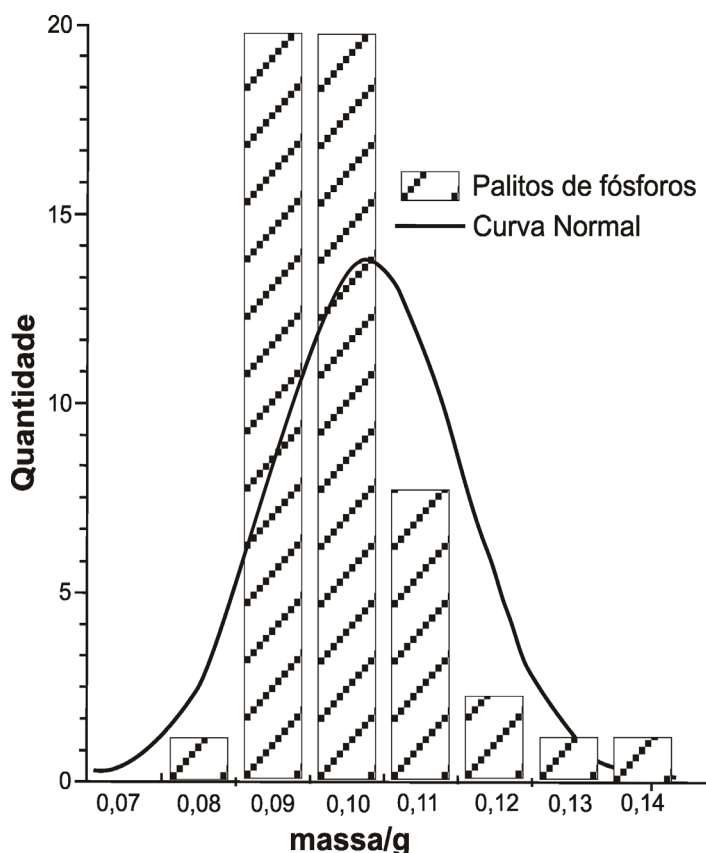


Figura 4.5 - Histograma referente aos dados da Tabela 4.2

4.5 Distribuição t de *Student*

A distribuição normal permanece sendo um modelo teórico para uma série de medidas que se distribuem em torno de uma média, porém, quando desejamos utilizar esta distribuição teórica para obter propriedades estatísticas do sistema, esbarrarmos nas limitações dos sistemas analíticos. As pequenas quantidades de medidas obtidas nos sistemas químicos fogem dos pressupostos teóricos da curva normal para o qual o valor de **N** deve ser muito grande ou infinito.

Um conjunto de outras distribuições, baseado na mesma curva normal, foi desenvolvido para quando o valor de **N** é pequeno. Esta família de distribuições é denominada de distribuição **t** de *Student* e tem uma fórmula matemática um pouco mais complicada que a curva normal.

4.6 Outras Distribuições

A distribuição normal ou distribuição **t** de *Student* só pode ser aplicada quando a variável medida apresentar um comportamento normal (simetria e altas frequência em torno da média). Quando isto não ocorre é necessário usar outras distribuições para analisar os dados estatisticamente. Uma distribuição bem conhecida é a distribuição **chi** quadrado (χ^2). Em Química, a grande maioria das variáveis tratadas segue uma distribuição normal.

4.7 Aplicações Estatísticas

As distribuições constituem modelos teóricos para interpretar como devem se comportar os resultados de medidas de uma determinada variável. As propriedades das distribuições são utilizadas nos testes de significância e para fundamentar a interpretação científica dos resultados encontrados numa série de medidas sobre amostras, possibilitando extrapolar as conclusões para a população correspondente.

Um conjunto de dados que seguisse a distribuição normal teria algumas características facilmente identificados (Tabela 4.3). A quantidade de medidas que ficarão perto da média numa distância inferior a um desvio padrão é de 68,3%. A quantidade de medidas que se afastam da média, em qualquer direção, maior que dois desvios padrões é menor que 5%.

TABELA 4.3 - Resumo das fórmulas estatísticas

Definições	Fórmula
Número de medidas	N
Valor de i-ésima medida	X_i
Valor verdadeiro	X_v
Média de uma série de medidas	$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X_i$
Média da população	μ
Erro absoluto i-ésima medida	E_i = X_i - X
Erro relativo de uma medida	$E_r = \frac{E}{X_v}$
Desvio padrão	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{N}}$
Estimativa do desvio padrão	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$
Estimativa do desvio padrão da média	$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S}{N}}$
Coeficiente de variação	CV = $\frac{S}{\bar{X}}$. 100
Variância	S²

A **média de uma série de medidas** experimentais e a **estimativa de desvio padrão** obtidos são utilizados para estimar os valores da média da população e do desvio padrão, respectivamente.

O cálculo desses parâmetros pode ser facilmente obtido por calculadora ou por planilhas. Na ausência destes, o melhor é organizar o cálculo por partes para facilitar a conferência, posteriormente.

Quando a planilha eletrônica *Excel*, que acompanha o pacote Office da Microsoft, traz o módulo de análise de dados estatísticos, é possível obter rapidamente toda a estatística descritiva sobre o conjunto de dados.

Exercício resolvido

Obter média e estimativa do desvio padrão do seguinte conjunto de medidas: 20;17;50;13;31;43;17.

A planilha abaixo facilita a obtenção dos dois somatórios que aparecem nas fórmulas de $\bar{X}$ e S

X_i	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
20	- 7,3	53,29
17	- 10,3	106,09
50	22,7	515,29
13	-14,3	204,49
31	3,7	13,69
43	15,7	246,49
17	-10,3	106,09
N = 7		
$\sum_{i=1}^{i=N} X_i = 191$		$\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2 = 1245,43$
$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X_i = 27,3$		$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} = 14,41$

Assim, a média é 27 e o desvio padrão 14.

Tendo os valores de $\bar{X}$ e S pode se calcular ainda outros parâmetros estatísticos como coeficiente de variação e variância.

Seguem abaixo os resultados obtidos no *Excel* para comparação com os cálculos anteriores.

Parâmetro estatístico	Resultado
Média	27,28571429
Erro padrão	5,445462444
Mediana	20
Modo	17
Desvio padrão	14,4073394
Variância da amostra	207,5714286
Intervalo (amplitude)	37
Mínimo	13
Máximo	50
Soma	191
Contagem (N)	7



UNIDADE 5

Testes de Significância

5

TESTES DE SIGNIFICÂNCIA

5.1 Teste Q

O resultado de uma análise geralmente é expresso por meio da **média** de uma série de medidas e do **desvio padrão**, porém, há situações em que uma ou mais medidas diferem consideravelmente das demais. A utilização de um dado errado no cálculo da média resultará em um erro na análise, ou seja, haverá diminuição na precisão e a média será muito diferente do valor verdadeiro. Surge então a dúvida: pode-se rejeitar essas medidas?

Se durante a análise constatou-se um possível erro determinado, o valor resultante deve ser desprezado, mesmo que não difira acentuadamente dos outros resultados individuais; porém, se não se detectou erro grosseiro este valor **não** pode ser simplesmente rejeitado sem uma prévia avaliação estatística.

O modelo estatístico geralmente empregado, geralmente, para um conjunto de dados experimentais é a distribuição normal. Um valor aparentemente anômalo pode significar que esse não seja o melhor modelo, todavia, um pequeno número de dados não é o suficiente para confirmar esta hipótese.

Considerando que a distribuição normal é válida, os desvios pequenos são mais prováveis que os grandes, dessa forma, valores aparentemente discrepantes precisam ser avaliados.

Quando se dispõem de um número de medidas superior a 20, pode-se usar o **teste t** como critério de rejeição. Calculam-se os limites de confiança, por exemplo, a 95%, se o valor suspeito estiver fora dos limites, poderá ser rejeitado, porém, se estiver dentro do intervalo de confiança ele deverá ser mantido, em ambos os casos, com 95% de probabilidade de se ter chegado a uma conclusão acertada.

Na prática analítica, porém, trabalha-se com um número bem menor de medidas (de 3 a 5). Para esses casos, uma forma conveniente de avaliar o resultado anormal é através do **teste Q**, que é aplicado a

$N < 10$. Para a aplicação do teste de rejeição de resultados, calcula-se o valor de Q para a medida suspeita, que é a razão da diferença entre o valor suspeito e o mais próximo a ele, com a amplitude, ou seja, a diferença entre o maior e o menor valor (Equação 5.1).

$$Q = \frac{|\text{Valor suspeito} - \text{valor mais próximo}|}{(\text{maior valor} - \text{menor valor})} \quad (5.1)$$

Compara-se o valor de Q com o valor crítico tabelado, levando-se em consideração o número de análises e o grau de confiança que se deseja para a avaliação do resultado. A Tabela 5.1 apresenta valores críticos para Q .

Tabela 5.1 – Valor crítico para o quociente de Rejeição (Q) a diferentes níveis de confiança

N	Q_{90}	Q_{95}	Q_{99}
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

N = número de observações

Se o valor de Q calculado para o valor suspeito (Q) é maior que o valor crítico tabelado (Q_{cri}), por exemplo, a um nível de confiança de 95%, ($Q > Q_{\text{cri}}$), então o valor suspeito pode ser rejeitado, porém, se $Q < Q_{\text{cri}}$, o valor não deve ser rejeitado, com 95% de probabilidade de ter optado corretamente, restando 5% de probabilidade de ter errado na decisão de rejeição ou não.

Analisando-se a Tabela 5.1, observa-se que quanto maior o número de medidas experimentais menor é o valor crítico de Q , ou seja, há maior chance de que um valor suspeito que não difira muito dos outros seja rejeitado. Por outro lado, para três ou quatro medidas, mesmo um

valor bastante distante dos outros pode ser aceito.

Observa-se também que quanto maior o nível de confiança maior o valor crítico de Q e, portanto, um valor que seria rejeitado a 95% de confiança pode não ser a 99%.

Se o objetivo é verificar todos os valores quanto à rejeição, deve-se aplicar o teste Q da seguinte forma:

a) Colocam-se os N valores experimentais em ordem crescente ou decrescente, a fim de se evitar erros nos cálculos;

b) Calcula-se Q para o menor valor;

c) Compara-se Q com o valor tabelado;

d) Se $Q > Q_{\text{cri}}$, o valor que está sendo testado é rejeitado e, portanto, eliminado. O conjunto de dados passa a ser representado por $N-1$ medidas;

e) Calcula-se o novo valor de Q para o maior valor;

f) Repete-se esse procedimento, testando-se o maior e o menor valor, até que nenhum mais seja rejeitado.

Quando $Q < Q_{\text{cri}}$ o valor suspeito não é rejeitado, com determinado nível de confiança.

A verificação pode ser iniciada com o maior valor, alternando-se com o menor valor, o resultado será o mesmo.

Exemplo:

Na análise de cálcio em leite, obtiveram-se os seguintes resultados, em mg de Ca/100 de leite:

263	221	265	264	282	264
-----	-----	-----	-----	-----	-----

- Colocar os N valores experimentais em ordem crescente:

221	263	264	264	282
-----	-----	-----	-----	-----

- Testar o menor valor suspeito:

$$Q = \frac{|221 - 263|}{(282 - 221)} = 0,689$$

$Q = 0,689 > Q_{\text{cri}} = 0,625$ (ao nível de confiança de 95%)

221 é **rejeitado** com 95% de confiança

- Novo conjunto de dados

263	264	264	265	282
-----	-----	-----	-----	-----

- Testar o maior valor suspeito

$$Q = \frac{|282 - 265|}{(282 - 263)} = 0,895$$

$Q = 0,895 < Q_{\text{cri}} = 0,710$ (ao nível de confiança de 95%)

282 é **rejeitado** com 95% de confiança

Se desejado, pode-se continuar testado o menor valor e, posteriormente, o maior valor, até que nenhum dos extremos do conjunto seja rejeitado.

Note que, para o conjunto completo de dados, o valor de Q usado foi 0,625 (seis medidas), porém, após a rejeição o valor de crítico Q agora é 0,710, para as cinco medidas que permaneceram. Além disso, como o valor rejeitado foi o menor de todos, há um aumento na média das medidas restantes, com diminuição do desvio, pois houve uma redução na dispersão dos dados.

5.2 Teste F

Quando se está desenvolvendo um novo método analítico ou adaptando um método já existente, é preciso compará-lo com outro considerado como padrão para se certificar da validade dos resultados.

O primeiro passo é comparar as precisões entre os dois métodos, ou seja, os erros aleatórios. Só quando as precisões forem estatisticamente iguais é que se podem comparar as médias.

Para sistemas que seguem a distribuição normal pode-se usar o teste F. Parte-se do princípio de que não há diferença entre as variâncias

(s^2) dos dois métodos, ou seja, supõe-se que as precisões dos dois métodos sejam iguais. O valor de **F** é calculado da seguinte forma (Equação 5.2):

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (5.2)$$

sendo que $S_1^2 > S_2^2$, ou seja, o valor de F sempre será maior que 1.

O **valor de F calculado** é comparado com o **valor crítico de F** (Tabela 5.2). Se $F < F_{\text{cri}}$, as variâncias são estatisticamente iguais, ou seja, ambos os métodos têm a mesma precisão. Se $F > F_{\text{cri}}$, as precisões são diferentes, dentro do nível de confiança do teste.

Para encontrar o valor crítico de **F** na Tabela 5.2 é preciso conhecer número de graus de liberdade (ν) associado a cada método, o qual é assim calculado (Equação 5.3):

$$\nu = N-1 \quad (5.3)$$

Para entender melhor a aplicação do teste F é conveniente o uso de um Exemplo:

TABELA 5.2 – Valores críticos para F ao nível de confiança de 95%

ν_2	ν_1											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
2	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70	8,66	8,62
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86	5,80	5,75
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62	4,56	4,50
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94	3,87	3,81
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51	3,44	3,38
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22	3,15	3,08
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01	2,94	2,86
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85	2,77	2,70
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40	2,33	2,25
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20	2,12	2,04
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,01	1,93	1,84

ν_1 = graus de liberdade do método com maior variância (numerador)

ν_2 = graus de liberdade do método com menor variância (denominador)

Exemplo:

Deseja-se comparar a precisão de dois métodos utilizados para a determinação de vitamina C. Os resultados obtidos para os dois métodos para a análise de uma única amostra de suco de caju são apresentados na Tabela 5.2:

TABELA 5.2 – Teor de vitamina C obtido pelos métodos A e B para uma amostra de suco de caju

Método A (mg/100 g)	Método B (mg/100 g)
153,4	152,1
152,9	153,9
153,5	153,2
152,6	151,7
153,5	152,0
153,7	

Primeiramente, é preciso calcular os desvios padrão, as variâncias e o número de graus de liberdade.

Método A

$$s = 0,4$$

$$S_A^2 = (0,4)^2 = 0,16$$

$$\nu = 6 - 1 = 5$$

Método B

$$s = 0,9$$

$$S_B^2 = (0,9)^2 = 0,81$$

$$\nu = 5 - 1 = 4$$

O método B apresentou a maior variância, portanto, será o 1, e o método A, com menor variância será o 2.

Cálculo de **F**:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_B^2}{S_A^2} = \frac{(1,44)}{(0,16)} = 9,0$$

O valor de F_{crf} é obtido na Tabela 5.2 cruzando os valores de ν_1 (4) e ν_2 (5).

$$F = 5,0 < F_{\text{crf}} = 5,19 \text{ (ao nível de confiança de 95\%)}$$

As precisões dos dois métodos são estatisticamente iguais, com 95% de confiança.

5.3 Test T

Quando se aplica um método analítico a determinada amostra, seria desejável que ele estivesse livre de qualquer erro sistemático, e as variações nas medidas experimentais fossem apenas devido aos erros aleatórios.

Infelizmente, nem sempre os erros determinados são facilmente detectados e eliminados, mas sua presença pode ser avaliada de várias formas, algumas das quais foram apresentadas na Unidade 3, sendo que duas delas envolvem comparação dos resultados obtidos ou com um método padrão (item 3.5.3) ou com um material de referência padrão (item 3.5.4).

Quando se está desenvolvendo um método é desejável comparar a média e o desvio com os de um método padrão. A comparação da média pode ser realizada através do **teste t**, contudo, se as precisões de dois métodos não forem estatisticamente iguais torna-se sem sentido a comparação das médias, visto que, para a aplicação do **teste t** são usados desvios padrão dos métodos, portanto, a aplicação do teste **F** sempre precede a do **teste t**.

A aplicação do **teste t** é dividida em três categorias, que serão abordadas a seguir.

5.3.1 Teste t para uma população

O **teste t para uma população** é utilizado quando um material de referência padrão ou outro material, cuja concentração do analito pode ser tomada como valor verdadeiro (X_v), é analisado pelo método em estudo.

Se não houver erro determinado associado ao método, o valor verdadeiro é igual à média da população (μ), assim, pode-se usar

a expressão do cálculo do intervalo de confiança (Equação 5.5) para calcular o valor de **t** (Equação 5.6).

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (5.5)$$

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu) \sqrt{N}}{S} \quad (5.6)$$

Inicialmente, parte-se do princípio de que a média aritmética é igual ao valor verdadeiro, assim, o valor de **t** é zero, e não há diferença entre eles.

Após a análise do material de referência calcula-se a média e o desvio padrão e substituem-se esses valores na expressão acima, juntamente com o valor verdadeiro e calcula-se o valor de **t**.

O **valor de t calculado** é comparado com o **valor crítico de t** (Tabela 5.4). Se **t** < **t_{cri}**, a média é estatisticamente igual ao valor verdadeiro, e a diferença no valor numérico é devido apenas a erros aleatórios. Se **t** > **t_{cri}**, a média é diferente do valor verdadeiro, dentro do nível de confiança do teste, e há erros determinados associados ao método.

Exemplo:

Com a finalidade de avaliar um método em desenvolvimento, para determinação do teor de vitamina C, foi analisada uma amostra padrão cuja concentração dessa vitamina é 49,7 mg/100 g. Os resultados da análise foram os seguintes: 50,4; 50,5 e 50,7 mg/100g. Há evidência de erro determinado?

De acordo com os dados, a média das três determinações é 50,5 mg/100 g e o desvio padrão 0,2 mg/100g.

Como a amostra analisada é um material padrão, assume-se que não há erro determinado e que o $X_v = \mu = 49,7$ mg/100g.

Calcula-se, então, o valor de **t**:

$$t = \frac{(50,5 - 49,7) \sqrt{3}}{0,2} = 6,8$$

$$t = 6,8 > t_{cri} = 4,303 \text{ (ao nível de confiança de 95\%)}$$

Como o valor de **t** é maior que **t_{cri}**, significa que a média das determinações é diferente do valor verdadeiro, o que indica que houve algum erro determinado no método.

Tabela 5.4 - Valores de t para vários níveis de confiança

v	Nível de confiança			
	90%	95%	99%	99,5%
1	6,314	12,706	63,657	127,320
2	2,920	4,303	9,925	14,089
3	2,353	3,182	5,841	7,453
4	2,132	2,776	4,604	5,598
5	2,015	2,571	4,032	4,773
6	1,943	2,447	3,707	4,317
7	1,895	2,365	3,500	4,029
8	1,860	2,306	3,355	3,832
9	1,833	2,262	3,250	3,690
10	1,812	2,228	3,169	3,581
15	1,753	2,131	2,947	3,252
20	1,725	2,086	2,845	3,153
25	1,708	2,060	2,787	3,078
infinito	1,645	1,960	2,576	2,807

v = graus de liberdade

5.3.2 Teste t independente

O **teste t** independente é usado quando se deseja comparar o resultado da análise de **uma mesma população através de dois métodos diferentes**.

A aplicação do **teste t independente** é muito comum quando se está desenvolvendo um método e se deseja comparar os seus resultados com os de um método padrão.

Após a confirmação de que as precisões dos dois métodos são iguais (teste F), aplica-se o **teste t**, partindo-se do princípio de que as médias obtidas pelos dois métodos são iguais e que as diferenças são apenas devido a erros aleatórios.

Inicialmente, calcula-se o desvio padrão agrupado (s_a) através da Equação 5.7:

$$S_a = \sqrt{\frac{\{(N_1 - 1)^2 S_1^2 + (N_2 - 1) S_2^2\}}{(N_1 + N_2 - 2)}} \quad (5.7)$$

Em seguida, calcula-se o valor de **t** (Equação 5.8):

$$t = \frac{(\bar{X}_1 + \bar{X}_2)}{S_a \sqrt{(1/N_1 + 1/N_2)}} \quad (5.8)$$

O número de graus de liberdade, nesse caso é (Equação 5.9):

$$\nu = N_1 + N_2 - 2 \quad (5.9)$$

O **valor de t calculado** é comparado com o **valor crítico de t** (Tabela 5.4). Se $t < t_{crí}$, as médias dos dois métodos são estatisticamente iguais, e a diferença numérica entre elas é devido apenas a erros aleatórios, e ambos os métodos podem ser usados para a análise da amostra. **Se $t > t_{crí}$** , as médias são diferentes, dentro do nível de confiança do teste.

Exemplo:

Dois métodos utilizados para a determinação de vitamina C apresentam precisões estatisticamente iguais (teste F). Deseja-se comparar as médias obtidas através dois métodos utilizados para a determinação de vitamina C em uma mesma amostra de caju. Os resultados obtidos para os dois métodos estão na Tabela 5.2:

Método A

$$\bar{X} = 153,3$$

$$s = 0,4$$

$$N_A = 6$$

Método B

$$\bar{X} = 152,6$$

$$s = 0,9$$

$$N_B = 5$$

Graus de liberdade:

$$\nu = N_A + N_B - 2 = 6 + 5 - 2$$

$$\nu = 9$$

Calcula-se o valor de s_a :

$$S_a = \sqrt{\frac{\{(N_A - 1) S_A^2 + (N_B - 1) S_B^2\}}{(N_A + N_B - 2)}}$$

$$S_a = \sqrt{\frac{\{(6 - 1) 0,4^2 + (5 - 1) 0,9^2\}}{(6 + 5 - 2)}}$$

$$S_a = 0,7$$

Agora, calcula-se o valor de t :

$$t = \frac{(\bar{X}_A - \bar{X}_B)}{S_a \sqrt{1/N_A + 1/N_B}}$$

$$t = \frac{(153,3 - 152,6)}{0,7 \sqrt{1/6 + 1/5}}$$

$$t = 1,65$$

$$t = 1,7 > t_{\text{cri}} = 2,262 \text{ (ao nível de confiança de 95\%)}$$

Como o valor de t é menor que t_{cri} , significa que as médias obtidas através dos dois métodos são estatisticamente iguais e a diferença numérica observada é devido a erros indeterminados, ao nível de confiança de 95%.

5.3.3 Teste t pareado

Para avaliar se um método analítico é aplicado a amostras com concentrações diferentes do analito é conveniente analisar **diversas populações** através do método de interesse e também através de um método tomado como padrão. Posteriormente, comparam-se os dois métodos através do **teste t pareado**.

Da mesma forma que no teste t independente, no pareado também é necessário que a precisão entre os dois métodos seja estatisticamente igual.

Nesse caso, cada amostra é analisada em replicata (por exemplo, triplicata), através dos dois métodos, e para os cálculos para obtenção do teste t trabalha-se com as médias para cada amostra, nos dois métodos.

Para facilitar a aplicação do teste t é conveniente construir uma tabela com os dados dos dois métodos e realizar os cálculos para cada par de medidas (Tabela 5.5).

TABELA 5.5 – Planilha de cálculo para teste t pareado

Amostra	Método A $X_{A,i}$	Método B $X_{B,i}$	D_i $(X_{B,i} - X_{A,i})$	$D_i - \bar{D}$	$(D_i - \bar{D})^2$
1	$X_{A,1}$	$X_{B,1}$	D_1	$D_1 - \bar{D}$	$(D_1 - \bar{D})^2$
2	$X_{A,2}$	$X_{B,2}$	D_2	$D_2 - \bar{D}$	$(D_2 - \bar{D})^2$
...	...	...	...	...	...
n	$X_{A,n}$	$X_{B,n}$	D_n	$D_n - \bar{D}$	$(D_n - \bar{D})^2$
$\bar{D}$				$\sum (D_i - \bar{D})^2$	

A partir dos dados da Tabela 5.5, calcula-se o desvio das diferenças (Equação 5.10) e, posteriormente, o valor de t (Equação 5.11).

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}} \quad (5.10)$$

$$t = D \frac{\sqrt{N}}{s_d} \quad (5.11)$$

Para obter o valor de $t_{\text{crí}}$ o número de graus de liberdade é (Equação 5.12):

$$\nu = N - 1 \quad (5.12)$$

O valor de t calculado é comparado com o **valor crítico de t** (Tabela 5.4). **Se $t < t_{\text{crí}}$** , as médias para cada amostra, obtida pelos dois métodos são estatisticamente iguais, e a diferença numérica entre elas é devido apenas a erros aleatórios, e ambos os métodos podem ser usados para a análise das amostras. **Se $t > t_{\text{crí}}$** , as média são diferente, dentro do nível de confiança do teste.

Exemplo:

Deseja-se comparar dois métodos utilizados para a determinação de vitamina C em duas amostras de caju e duas amostras de cajuína. Os métodos apresentam precisões estatisticamente iguais (teste F). Deseja-se saber se esses dois métodos são estatisticamente iguais. Os teores obtidos pelos dois métodos encontram-se na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 – Teor de vitamina C obtido pelos métodos A e B para duas amostras de suco de caju e duas de cajuína

Amostra	N	Método A (mg/100g)	Método B (mg/100g)
Suco de caju	1	152,2	153,7
Suco de caju	2	148,5	150,7
Cajuína	3	18,4	18,7
Cajuína	4	68,4	67,4

Primeiramente, calculam-se os desvios (Tabela 5.7).

TABELA 5.7 – Dados dos métodos A e B para as amostras de 1 a 4

Amostra	Método A $X_{A,i}$	Método B $X_{B,i}$	D_i $(X_{B,i} - X_{A,i})$	$D_i - \bar{D}$	$(D_i - \bar{D})^2$
1	152,2	153,7	-1,5	-0,75	0,56
2	148,5	150,7	-2,2	-1,45	2,10
3	18,4	18,7	-0,3	0,45	0,20
4	68,4	67,4	+1,0	1,75	3,06
D = -0,75				$\sum (D_i - \bar{D})^2 = 5,92$	

Em seguida, calcula-se o desvio padrão dos desvios:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}} = \frac{\sqrt{5,92}}{4-1} = 0,81$$

Finalmente, calcula-se o valor de t:

$$t = 0,75 \frac{\sqrt{4}}{1,40} = 1,07$$

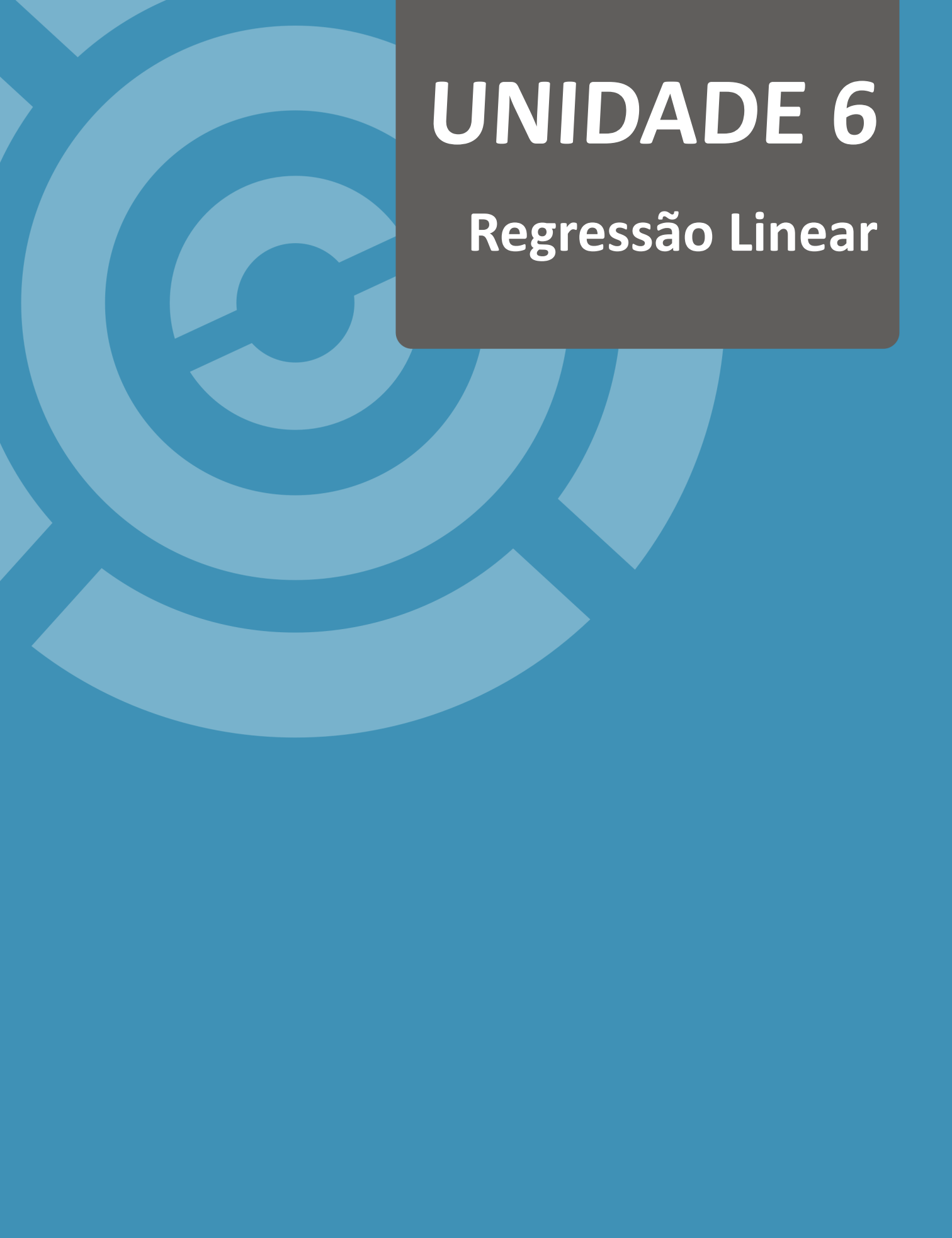
Para obter o valor de t_{cri} é necessário conhecer o número de graus de liberdade:

$$\nu = N - 1 = 4 - 1 = 3$$

$$t = 1,07 > t_{\text{cri}} = 3,182 \text{ (ao nível de confiança de 95\%)}$$

Como o valor de t é menor que t_{cri} , significa que os dois métodos são estatisticamente iguais e a diferença numérica observada é devido a erros indeterminados, ao nível de confiança de 95%. Diante desse resultado, os dois métodos podem ser usados indistintamente para a determinação de vitamina C nas amostras analisadas.

Existem diversos programas computacionais que calculam parâmetros estatísticos e aplicam os testes de significância, dentre os quais estão Excel, Origin e SPSS. Para o químico, é crucial aprender a interpretar os parâmetros estatísticos e os resultados dos testes de significância.

The background features a series of concentric circles in various shades of blue, centered on the left side of the page. A dark gray rectangular box is positioned in the upper right corner, containing the unit title and subtitle in white text.

UNIDADE 6

Regressão Linear

6

REGRESSÃO LINEAR

6.1 Introdução

Há várias situações no cotidiano do químico em que se observa uma relação linear entre uma variável y e uma variável x , como, por exemplo, a massa de água que aumenta linearmente com o seu volume (Tabela 6.1).

TABELA 6.1 – Volumes de água e as respectivas massas, a 25 °C

Volume (ml)	Massa (g)
1,00	1,0011
2,00	2,0085
3,00	3,0149
4,00	4,0371
5,00	5,0485
6,00	6,0393
7,00	7,0393
8,00	8,0716
9,00	9,0621
10,00	10,0693

A Figura 6.1 apresenta um gráfico em que o eixo x representa o volume da água e no eixo y a massa, a qual depende diretamente do volume. Visualmente, percebe-se claramente que há uma relação linear direta entre a massa da água e o respectivo volume. Nesse caso, é fácil traçar a reta que melhor se ajusta a esse conjunto de pontos (Figura 6.2). Isso é possível, pois as medidas de massa e volume são operações experimentais simples, que envolvem erros determinados que podem ser controlados com facilidade. Nota-se que é possível começar o gráfico a partir do zero, pois quando o volume de água é zero a massa também o será.

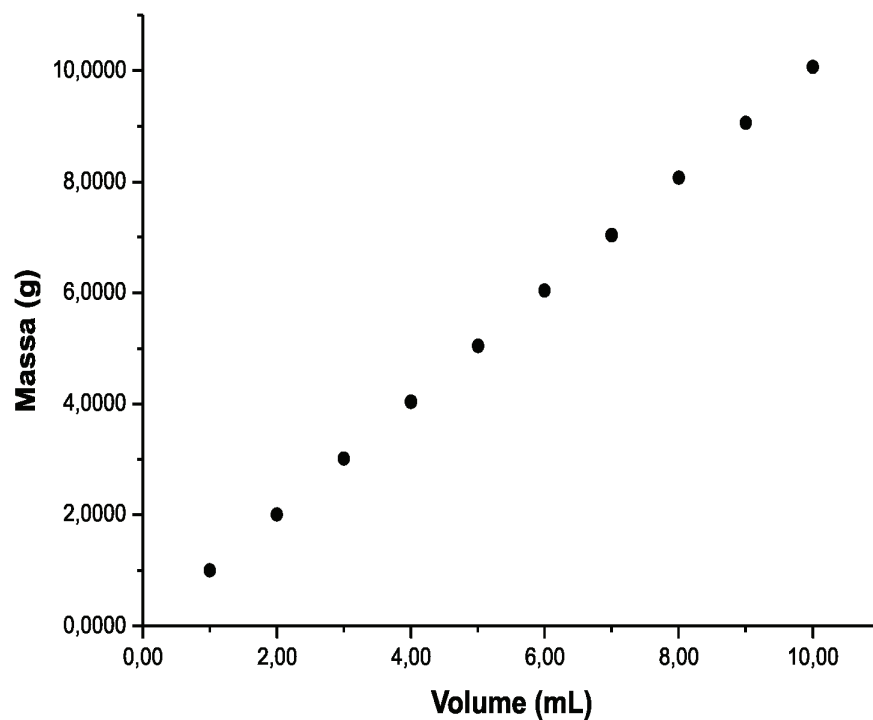


FIGURA 6.1 – Massa de água em função do seu volume

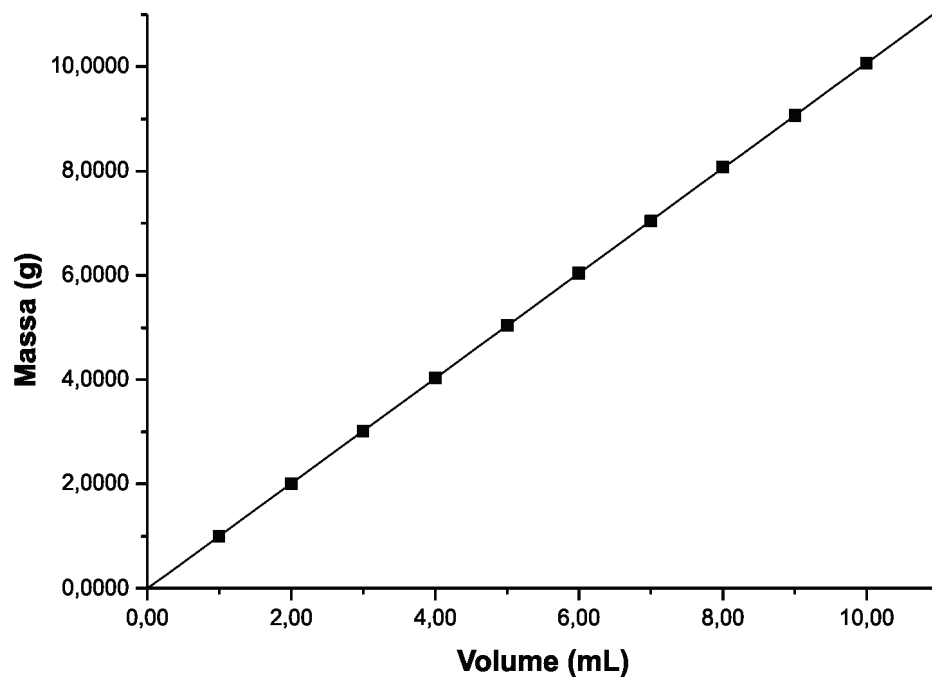


FIGURA 6.2 – Reta que passa através dos pontos obtidos pelas massas de água em função dos seus volumes

Através do gráfico da massa em função do volume é possível determinar o volume de água conhecendo-se sua massa. Por exemplo, para uma massa de 7,5000 g o volume é 7,55 mL (Figura 6.3). Isso só é possível, pois se observa uma boa correlação linear entre as variáveis x e y , ou seja, os pontos estão bem alinhados e é fácil traçar a reta através dos dez pontos experimentais.

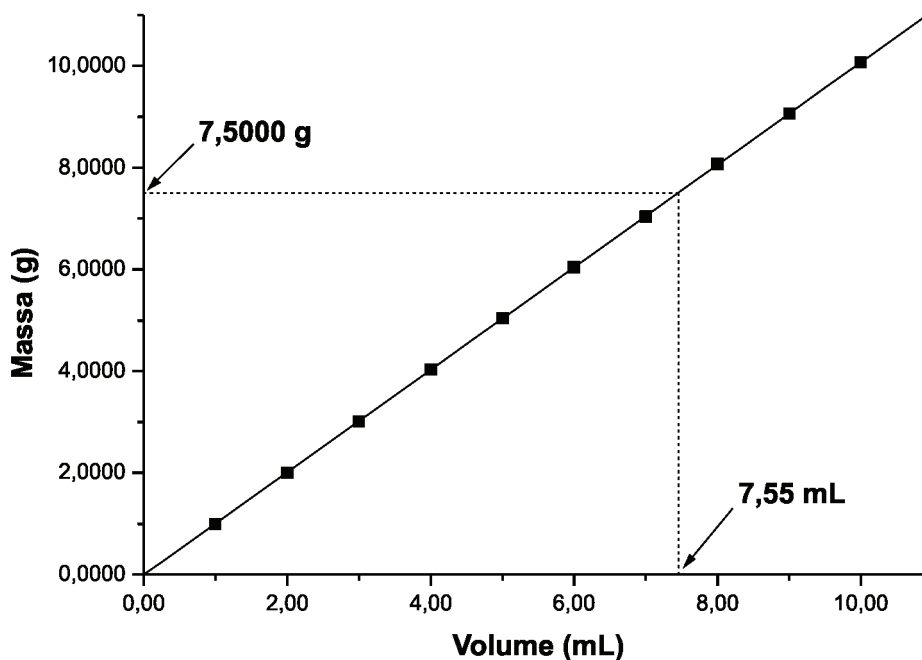


FIGURA 6.3 – Determinação do volume de água a partir do gráfico

6.2 Calibração de um Método Instrumental

Uma situação bastante comum em análise é a utilização de propriedades que dependem da concentração para quantificar um analito, citando, como exemplo, o potencial e a quantidade de radiação eletromagnética absorvida ou emitida por átomos ou moléculas. Os métodos que usam essas propriedades são chamados instrumentais, pois precisam de um instrumento para medir as propriedades.

Na análise instrumental é necessário calibrar o método, ou seja, preparar soluções de concentração conhecida do analito (solução padrão) e medir a propriedade. Com esses dados experimentais, constrói-se um gráfico da propriedade medida em função da concentração, chamado curva de calibração. Em seguida, mede-se a propriedade para a amostra, e por fim, determina-se a concentração do analito da amostra através da curva de calibração, semelhante ao procedimento apresentado na Figura 6.3.

Para esclarecer melhor o procedimento de calibração, veja o seguinte exemplo: prepararam-se seis soluções de um analito de concentração conhecida (solução padrão) e mede-se a propriedade para cada uma das soluções (Tabela 6.2)

TABELA 6.2 – Concentração das soluções padrão e os respectivos valores da propriedade medida

Concentração	Propriedade
1,0	1,2
2,0	1,7
3,0	3,0
4,0	4,3
5,0	4,9
6,0	5,1

A partir desse conjunto de pontos pode-se obter um gráfico (Figura 6.4). Observa-se que nesse caso, embora haja uma relação linear entre **y** (propriedade medida) e **x** (concentração do analito), não é tão fácil traçar uma reta através desse conjunto de pontos, pois eles não estão perfeitamente alinhados. Para avaliar isso, suponha-se que os dados da Tabela 6.2 foram entregues a três analistas diferentes e solicitou-se que cada um, separadamente, traçasse a reta que, a seu ver, melhor se ajustaria aos seis pontos. Os resultados encontram-se na Figura 6.5.

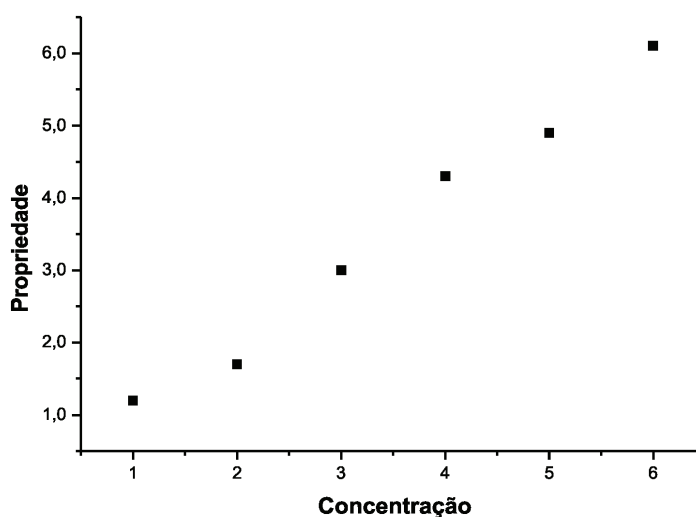


FIGURA 6.4 – Propriedade do analito em função de sua concentração

Nota-se que cada analista traçou uma reta diferente de acordo com seu entendimento do que seria a melhor reta. Para avaliar se isso traria consequências sobre o resultado da análise, pode-se medir a propriedade do analito para uma solução da amostra, e em seguida calcular, a partir das três curvas, a concentração do analito.

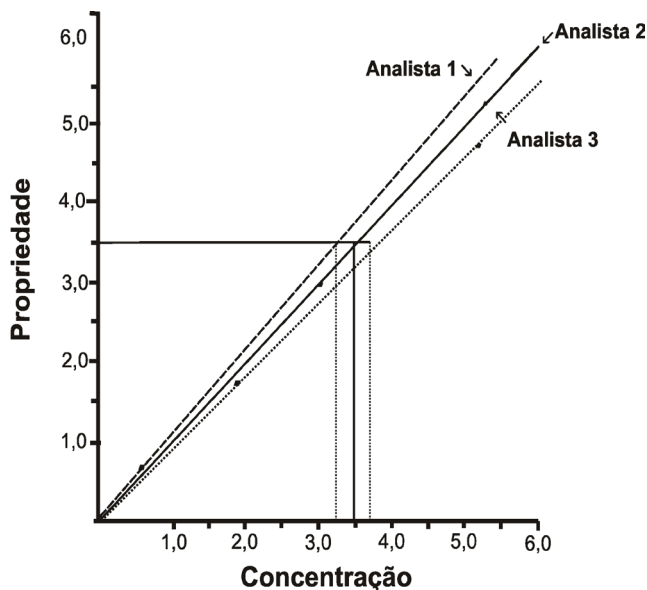


FIGURA 6.5 – Retas obtidas pelos analistas 1 (— · — · —), analista 2 (—) e analista 3 (· · · · ·)

A Figura 6.6 apresenta a concentração obtida por cada analista para uma mesma solução da amostra cuja propriedade medida é 3,5.

O analista 1 encontrou a concentração de 3,3, o analista 2 obteve como resultado 3,4 e, por fim, o analista 3, apresentou como resultado da análise o valor 3,6.

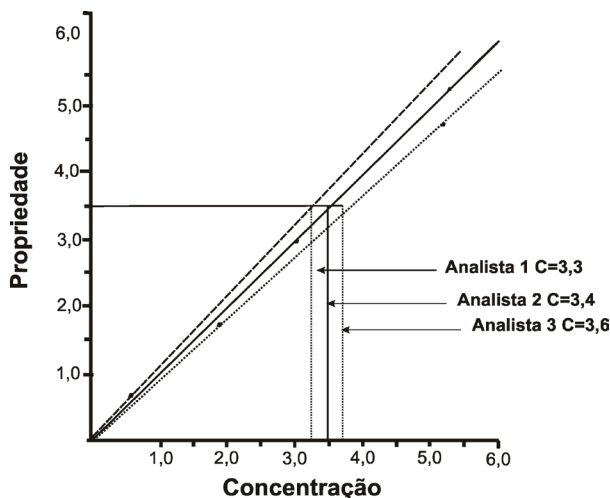


FIGURA 6.6 – Concentrações das amostras obtidas pelos três analistas

Diante desses resultados, fica uma pergunta: como é possível que, tendo o mesmo valor numérico da propriedade medida para a solução da amostra, os três analistas encontrem concentrações diferentes?

Isso ocorreu porque cada analista traçou uma reta diferente. Mas como é possível que, com os mesmos seis conjuntos de pontos **x,y** (concentração, volume), três analistas obtenham retas de calibração diferentes?

A propriedade medida apresenta uma relação linear com a concentração, mas a calibração de um método instrumental pode envolver vários ajustes ou a pessoa que obteve os dados experimentais não foi tão cuidadosa, de forma que os pontos **x,y** não ficaram bem alinhados, o que torna difícil decidir qual a melhor reta que passa através dos pontos.

Do ponto de vista matemático, sobre dois pontos passa uma única reta, portanto, no exemplo anterior, existiriam ainda outras retas possíveis, unindo os pontos dois a dois, caso se insistisse que a mesma passasse exatamente sobre os pontos experimentais, porém, o interesse não é obter uma reta qualquer, mas obter a melhor reta.

6.3 Regressão Linear

6.3.1 Método dos mínimos quadrados

Uma reta é representada matematicamente por uma equação de primeiro grau (Equação 6.1), sendo que os parâmetros que a caracterizam são seu intercepto com o eixo **y** (**a**) e sua inclinação (**b**).

$$y = a + bx \quad (6.1)$$

Como traçar a reta apenas observando esses pontos, ou seja, obter os valores de **a** e **b**, é muito subjetivo, é conveniente utilizar, para isso, um procedimento matemático, dessa forma, com o mesmo conjunto de pontos experimentais, qualquer analista deve chegar à mesma reta e, conseqüente, à mesma concentração para a amostra.

Um método bastante adequado é o método dos mínimos quadrados.

Para a aplicação desse método, a variável **x** é tida como independente e a variável **y** depende da variável **x**.

De acordo com esse procedimento matemático, a reta que melhor se ajusta ao conjunto de pontos experimentais é aquela cujo somatório das diferenças entre o valor da experimental (y_i) e o obtido pela equação da reta ($y_{R,i}$), para cada valor de x , é mínimo, ou seja, o somatório relativo à Equação 6.2 é mínimo.

$$\sum_{i=1}^{i=N} (y_i - y_{R,i})^2 \quad (6.2)$$

Analisando-se a Figura 6.7 é mais fácil entender o significado das Equações 6.2.

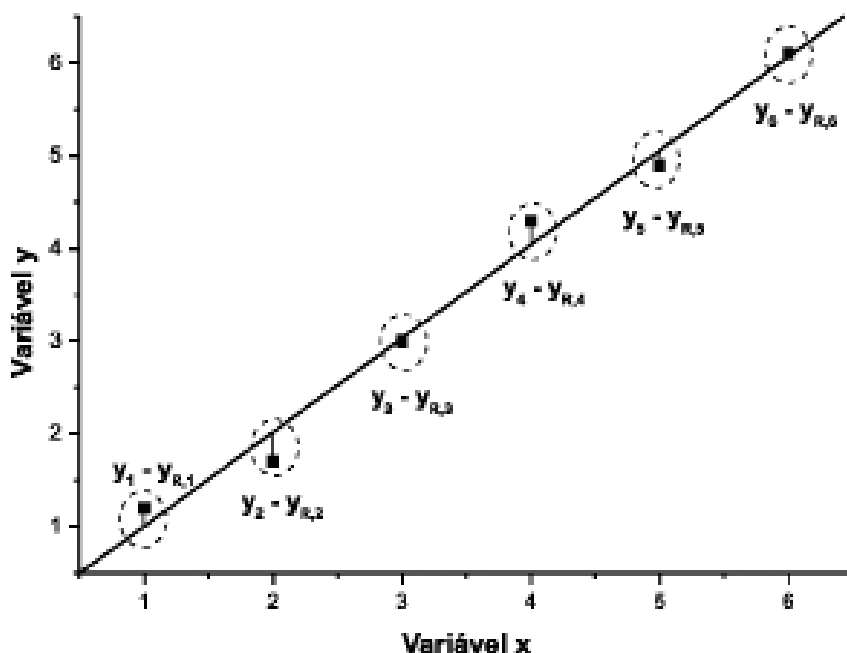


FIGURA 6.7 – Diferenças entre os valores de y experimental (y_i) e y obtido pela equação da reta ($y_{R,i}$), para cada x .

Obtendo-se o valor de $y_{R,i}$ da Equação 6.1 e substituindo-se em 6.2, tem-se (Equação 6.3):

$$\sum_{i=1}^{i=N} [(y_i - (a + bx_i))]^2 \quad (6.3)$$

Assim, a melhor reta é obtida quando a Equação 6.4 apresentar o menor valor, qualquer outra reta terá um somatório maior, ou seja, se afastará mais de um ou mais pontos.

$$[y_1 - (a + x_1)]^2 + [y_2 - (a + x_2)]^2 + \dots + [y_N - (a + x_N)]^2 \quad (6.4)$$

6.3.2 Coeficiente de correlação

Para avaliar a correlação linear entre as variáveis **y** e **x** é preciso construir o gráfico e fazer uma inspeção visual. As Figuras 6.1 e 6.4, visualmente apresentam uma relação linear entre as variáveis **y** e **x**.

Para avaliar o grau de correlação entre as variáveis **x** e **y** pode-se usar o **coeficiente de correlação (r)**, que é calculado pela Equação 6.5.

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \cdot \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (6.5)$$

x_i e y_i são os valores individuais para as variáveis **x** e **y**, respectivamente, para cada ponto, e $\bar{x}$ e $\bar{y}$ são as médias de cada variável.

A Figura 6.8 mostra uma reta cujo valor de **r** é **+1**. Quando isso ocorre, tem-se todos os pontos experimentais perfeitamente alinhados e com inclinação positiva, diz-se que há uma **perfeita correlação positiva** entre as variáveis **x** e **y**.

A Figura 6.9 apresenta uma reta cujo **r = -1**, ou seja, todos os pontos estão perfeitamente alinhados, porém, a inclinação é negativa. Nessa situação, há uma **perfeita correlação negativa**.

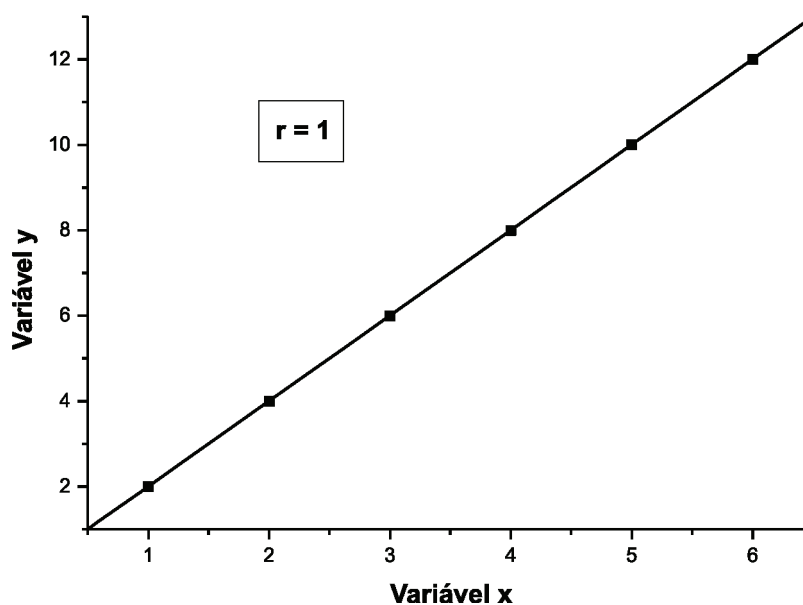


FIGURA 6.8 – Reta com coeficiente de correlação +1

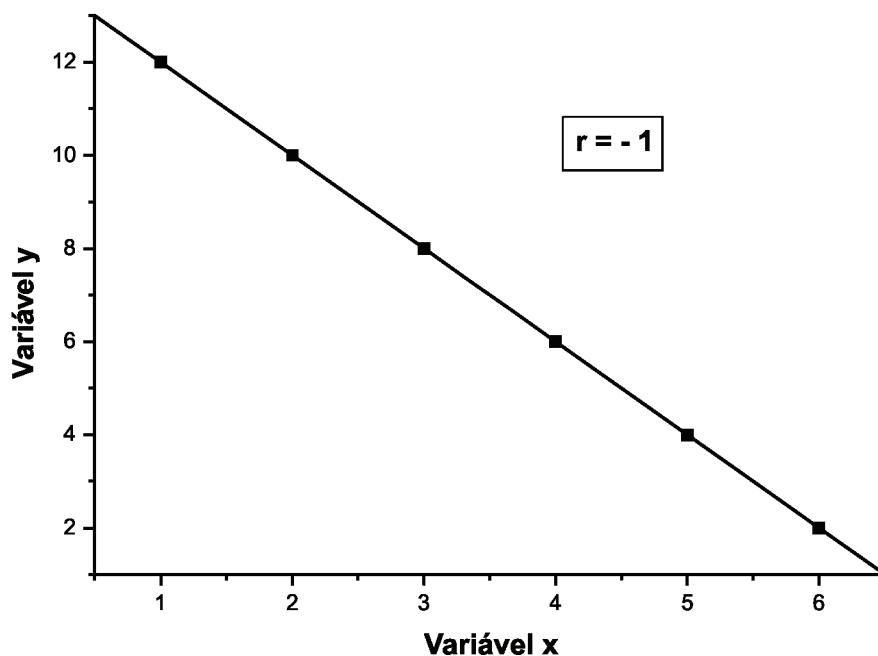


FIGURA 6.9 – Reta com coeficiente de correlação -1

Já na Figura 6.10, observa-se que não há relação linear entre as variáveis **x** e **y** e o coeficiente de correlação é próximo a zero.

O coeficiente de correlação varia entre **-1** e **+1**, quanto mais próximo estiver dos extremos melhor a correlação linear. Quanto mais o valor de **r** se afastar da unidade, menor a correlação entre as variáveis **x** e **y**. Para **r** igual a zero, não há qualquer relação linear entre **x** e **y**.

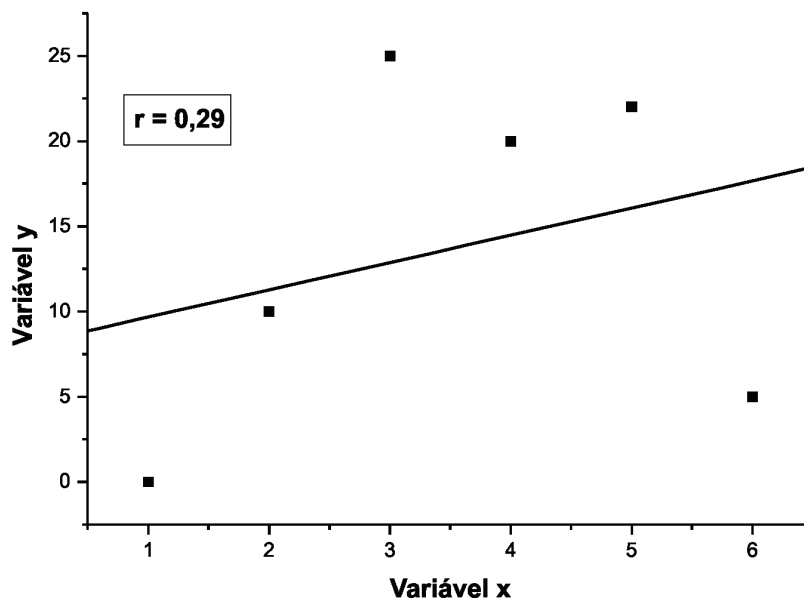


FIGURA 6.10 – Reta com coeficiente de correlação próximo a zero

É preciso tomar cuidado para que o valor de r não seja o único critério para avaliar a linearidade dos pontos, pois há situações em que, embora o coeficiente de correlação seja próximo a 1 não há relação linear entre x e y (Figura 6.11) e o oposto também pode ocorrer, ou seja, correlação linear mas com coeficientes de correlação não tão próximos a 1 (Figura 6.12).

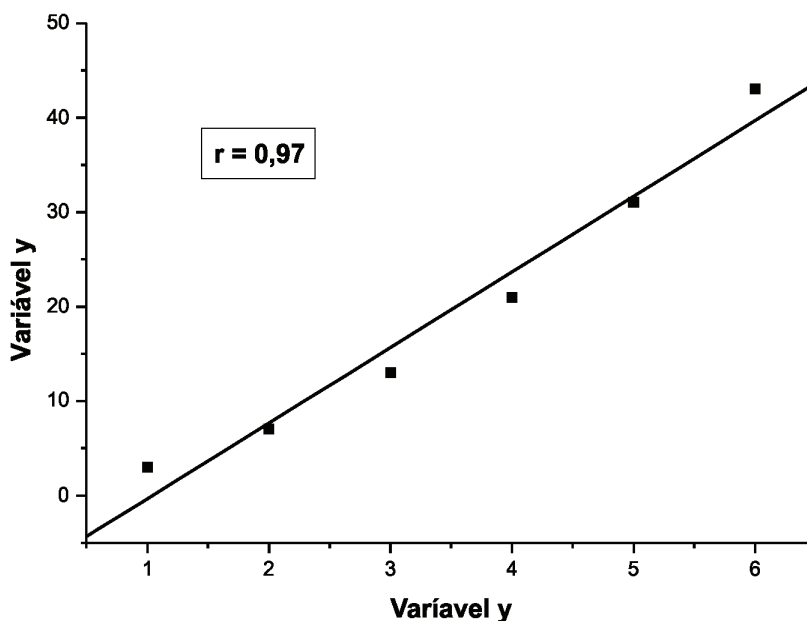


FIGURA 6.11 – Curva não linear com coeficiente de correlação próximo a 1

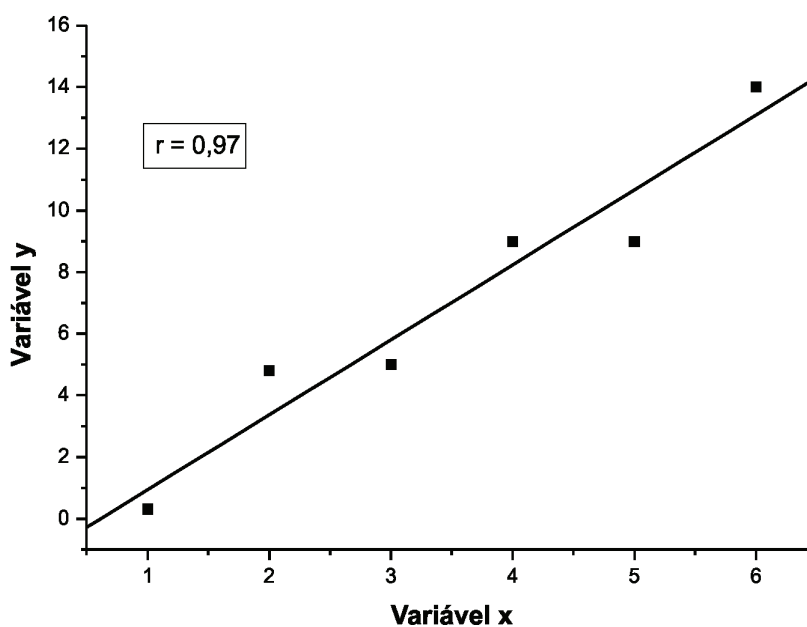


FIGURA 6.12 – Curva linear com coeficiente de correlação afastado de 1

A inspeção visual da Figura 6.11 mostra que a relação entre **x** e **y** talvez seja quadrática. Na Figura 6.12, há evidência que existe uma relação linear e que o afastamento dos pontos da reta de regressão com relação aos pontos experimentais deve-se a erros aleatórios.

6.3.3 Equação da reta

Para qualquer aplicação analítica da reta é necessário o conhecimento dos parâmetros **a** e **b** da Equação 6.1. Eles podem ser obtidos a partir das Equações 6.6 e 6.7.

x_i e y_i são os valores individuais para as variáveis **x** e **y**, respectivamente, para cada ponto, e $\bar{x}$ e $\bar{y}$ são as médias de cada variável.

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (6.5)$$

x_i e y_i são os valores individuais para as variáveis **x** e **y**, respectivamente, para cada ponto, e $\bar{x}$ e $\bar{y}$ são as médias de cada variável.

6.3.4 Curva de calibração

No caso específico de uma **curva de calibração**, a variável **x** é a concentração e, como ela é a variável independente, não deve haver nenhum erro determinado no preparo das soluções padrão. A variável **y** é a propriedade medida para o analito em cada solução, ou seja, **a propriedade (y) depende da concentração (x)**.

A partir do coeficiente de correlação é possível avaliar se a relação entre a propriedade e a concentração é linear e se é possível sua utilização para análise. Para uma reta ser usada como curva de calibração **r deve ser maior ou igual a 0,999**. Esse valor não pode ser aproximado para **r = 1**, pois daria uma falsa ideia de que todos os pontos estariam sobre a reta.

A reta de regressão pode ser obtida calculando-se os valores de **a** e **b** através das Equações 6.6 e 6.7. A obtenção desses parâmetros e de **r** (Equação 6.5) não é difícil, mas trabalhosa. Os cálculos são mais facilmente realizados usando-se uma planilha (Tabela 6.3). Os cálculos também podem ser realizados em calculadora ou utilizando-se programas computacionais como o Excel, Origin e SPSS.

TABELA 6.3 – Planilha de cálculo para regressão linear

X_i	Y_i	$(X_i - \bar{X})$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$
X_1	Y_1	$(X_1 - \bar{X})$	$(X_1 - \bar{X})^2$	$(Y_1 - \bar{Y})$	$(Y_1 - \bar{Y})^2$	$(X_1 - \bar{X})(Y_1 - \bar{Y})$
X_2	Y_2	$(X_2 - \bar{X})$	$(X_2 - \bar{X})^2$	$(Y_2 - \bar{Y})$	$(Y_2 - \bar{Y})^2$	$(X_2 - \bar{X})(Y_2 - \bar{Y})$
...	...			...	...	
X_N	Y_N	$(X_N - \bar{X})$	$(X_N - \bar{X})^2$	$(Y_N - \bar{Y})$	$(Y_N - \bar{Y})^2$	$(X_N - \bar{X})(Y_N - \bar{Y})$
Soma						
Média						

Exemplo:

Para a análise de sódio por fotometria de chama, foram preparadas seis soluções padrão de sódio e medidas as respectivas intensidades de radiação emitida na chama para a construção da curva de calibração (Tabela 6.4).

Calcular a concentração de sódio em uma amostra, sabendo-se que sua intensidade de radiação emitida na chama é 5,7.

TABELA 6.4 – Concentrações de soluções padrão de sódio e respectivas intensidades de radiação emitida

Concentração (C) (mg L⁻¹) (x)	Intensidade(I) (y)
1,0	2,1
2,0	4,9
3,0	6,2
4,0	8,1
5,0	10,2
6,0	11,9

Primeiramente, constrói-se uma planilha (Tabela 6.5) para obter os dados importantes para calcular **a**, **b** e **r**.

TABELA 6.5 – Planilha de cálculo dos parâmetros **a**, **b** e **r**

X_i	Y_i	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$
1,0	2,1	-2,5	6,25	-5,0	25,00	12,50
2,0	4,9	-1,5	2,25	-3,2	10,24	4,80
3,0	6,2	-0,5	0,25	-0,9	0,81	0,45
4,0	8,1	0,5	0,25	1,0	1,00	0,50
5,0	10,2	1,5	2,25	3,1	9,61	4,65
6,0	11,9	2,5	6,25	4,8	23,04	12,00
Soma 21,0	42,4	0	17,50	0	69,70	34,90
Média 3,5	7,1					

Cálculo de **r** usando a Equação 6.5:

$$r = \frac{34,90}{(17,50 \times 69,70)^{1/2}} = 0,99933$$

Observa-se que o valor de **r** não é adequado para a curva de calibração, pois apresenta apenas dois noves.

Cálculo de **b** a partir da Equação 6.6:

$$b = \frac{33,40}{(17,50)} = 1,9086$$

Cálculo de **a** através da Equação 6.7:

$$a = 7,1 - 1,9086 \times 3,5 = 0,4199$$

Portanto, a equação da reta será:

$$y = a + b x$$

$$I = a + b C$$

$$I = 0,4199 + 1,9086 C$$

Para o cálculo da concentração da amostra, substitui-se o valor da intensidade da radiação emitida na equação da reta:

$$5,7 = 0,4199 + 1,9086 C$$

$$C = 2,8 \text{ mg L}^{-1}$$



Referências

BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3ª. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2001. 308 p.

CHRISTIAN, G. D. **Analytical Chemistry**. 5ª. ed. Nova Iorque: Wiley, 1994. 812 p.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução de BONAPACE, J. A. P.; BARCIA, O. E. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 876 p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. C.; THOMAS, M. **Vogel: Análise Química Quantitativa**. Tradução de AFONSO, J. C. et al. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Estatística para Química Analítica**. Tradução de HORNILLOS, R. I.; JIMÉNEZ, C. M. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1993. 211 p.

MOITA NETO, J. M. **Crônicas Acadêmicas**. Teresina: Moita, 2009. 192 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução de CARACELLI, I. et al. 5ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de GRASSI, M. T. São Paulo: Thomson, 2006. 999 p.

REFERÊNCIAS NA WEB

<http://www.humornaciencia.com.br/miscelanea/curtami.htm>

Minicurrículo



José Machado Moita Neto e
Graziella Ciaramella Moita

Graziella Ciaramella Moita

É professora Associada II na Universidade Federal do Piauí. Possui graduações em Química pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (Bacharelado e Bacharelado com Atribuições Tecnológicas - 1984). Fez Mestrado em Físico-Química (1989) e Doutorado em Química Analítica (1996) também pela UNICAMP. É orientadora no Mestrado de Química, atuando na área de Química Analítica. Os interesses de pesquisa envolvem a aplicação e desenvolvimento de métodos de análise de medicamentos, alimentos e bebidas por espectroscopias atômica e molecular. Na Graduação em Química da UFPI ministra as disciplinas: Estatística Aplicada à Química, Química Ambiental, Química Analítica Quantitativa e Química Instrumental.

e-mail: graziella@ufpi.edu.br

José Machado Moita Neto

Professor Associado I da Universidade Federal do Piauí. Foi chefe do Departamento de Química da UFPI (1988-1989), Coordenador do Mestrado em Química da UFPI (2004-2005); Diretor Técnico-Científico da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí (2005-2006) e Coordenador Geral de Pesquisa da Universidade Federal do Piauí (2007). Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal do Piauí (1982), graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí (1989), graduação em Licenciatura em Filosofia pela Universidade Federal do Piauí (2004), Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1987), doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1994) e pós-doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1995). É orientador no Mestrado de Química e no Mestrado/Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente da UFPI. Os interesses de pesquisa cobrem os seguintes temas: Química (Ensino, Físico-Química, Materiais); Meio Ambiente; Estatística Multivariada, Epistemologia e Engenharia.

e-mail: *jmoita@ufpi.edu.br*



Ministério
da Educação



www.uapi.ufpi.br