TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS EXPERIMENTAIS

Profa. Dra. Lúcia Helena Seron

I. INTRODUÇÃO

I. 1. Algarismos Significativos

O número de algarismos significativos numa medida pode ser definido como **o número de dígitos necessário para expressar os resultados de uma medida consistente com a precisão medida.** Em outras palavras, o número de algarismos significativos numa medida é tomado com todos os dígitos certos, e terminando com um que poderá ser incerto, isto é, uma estimativa.Por exemplo, na medida de massa de 2,3547 gramas, temos 5 algarismos significativos sendo 4 algarismos certos e o último (7) incerto (podendo ser 6 ou 8, de acordo com o erro inerente à balança).

As anotações científicas devem ser feitas usando a chamada **notação científica** (potências de dez), procedendo-se da seguinte maneira: colocar o ponto decimal(ou vírgula) após o primeiro dígito; em seguida, apenas os números significativos; multiplicar por dez elevado à potência que representa a grandeza da quantidade. Exemplo: o número 1385 deve ser expresso como $1{,}38 \times 10^3$. Obs: devem ser seguidas as regras de arredondamento de algarismos significativos.

Arredondamento de Números: muitas vezes, a resposta de uma operação aritmética contém mais algarismos do que os significativos. Então, devem ser seguidas as regras para arredondar o valor até o número correto de algarismos significativos.

a) quando o algarismo seguinte ao último número a ser mantido é menor que 5, todos os algarismos indesejáveis devem ser descartados e o último número é mantido. Exemplo: ao se arredondar 4,372 para três algarismos significativos, obtém-se 4,37.

b) quando o algarismo seguinte ao último número a ser mantido é maior que 5, ou 5 seguido de outros dígitos, o último número é aumentado em 1 unidade e os algarismos indesejáveis são descartados. Exemplo: ao se arredondar 7,5647 para quatro algarismos significativos, obtém-se 7,565; ao se arredondar 3,5501 para dois significativos, obtém-se 3,6.

c) quando o algarismo seguinte ao último número a ser mantido é um 5 (seco) ou um 5 seguido de zeros, tem-se duas possibilidades:

● se o último algarismo a ser mantido for ímpar, ele é aumentado de 1 unidade e o 5 indesejável (e eventuais zeros) é descartado;

● se o último algarismo a ser mantido for par (zero é par), ele é mantido inalterado e o 5 indesejável (e eventuais zeros) é descartado. Exemplo: ao se arredondar 3,250 para dois significativos, obtém-se 3,2; ao se arredondar 7,635 para três significativos, obtém-se 7,64; ao se arredondar 8,105 para três significativos, obtém-se 8,10.

I. 2. Exatidão e Precisão

Exatidão é o grau de concordância entre o valor medido e o valor verdadeiro.

Precisão é definida como o grau de concordância entre medidas repetidas da mesma quantidade, ou seja, é a reprodutibilidade da medida. Um conjunto de dados não muito precisos pode apresentar uma certa exatidão, enquanto que um conjunto de resultados muito precisos pode apresentar uma média inexata devido a uma razoável fonte de erro.

I. 3. Erros

Duas classes principais de erros podem afetar a exatidão ou precisão de uma quantidade medida. **Erros determinados** são determináveis e podem ser evitados ou corrigidos. Podem ser constantes, como no caso de uma balança descalibrada usada em todas as pesagens, ou podem ser variáveis, mas de tal forma que possam ser medidos e corrigidos. Ex: uma bureta descalibrada, a dilatação do volume com a temperatura, etc. Alguns erros determinados comuns são: erros instrumentais, erros operacionais e erros de método.

Os erros associados às medidas de massa são sempre iguais à menor medida efetuada pela balança, ou seja, de ± 0,0001 g para uma balança de quatro casas decimais. Já no caso de medidas efetuadas com instrumentos de escala graduada (termômetros, pipetas graduadas, provetas e buretas), o erro associado à medida será sempre igual à metade da menor medida efetuada pelo instrumento, ou seja, de ± 0,05 mL para uma pipeta graduada que tenha menor medida (divisão da escala) de 0,1 mL.

No caso de instrumentos volumétricos que medem volumes definidos, o erro da medida está associado ao volume final medido (capacidade), conforme mostram as Tabelas a seguir.

Tabela 1. Limites de erro associados a balões volumétricos de diferentes capacidades, a 20°C.

Capacidade (mL)	Limite de Erro (mL)
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08
250	± 0,12
500	± 0,20
1000	± 0,30

Tabela 2. Limites de erro associados aos volumes nominais de pipetas volumétricas, a 20°C.

Volume nominal (mL)	Limite de erro (mL)
1	± 0,006
2	± 0,006
3	± 0,01
4	± 0,01
5	± 0,01
10	± 0,02
15	± 0,03
20	± 0,03
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08

Erros indeterminados, também chamados erros acidentais ou aleatórios, representam a incerteza experimental que ocorre em qualquer medida. Esses erros são revelados por pequenas diferenças em medidas sucessivas feitas pelo mesmo analista sob condições idênticas.
Esses erros acidentais seguirão uma distribuição ao acaso; entretanto, leis matemáticas de probabilidade podem ser aplicadas para chegar a alguma conclusão estimando o resultado mais provável de uma série de medidas. Podemos dizer que os erros indeterminados seguirão uma distribuição normal ou curva Gaussiana.

I. 4. Desvio padrão

Cada série de resultados analíticos deve ser acompanhada por uma indicação da precisão da análise. Vários modos de indicar a precisão são aceitáveis.

O desvio padrão δ de uma série infinita de dados experimentais é teoricamente dado pela raiz quadrada da somatória das diferenças (ao quadrado) de cada medida com a média, dividido pelo número de medidas.

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{N}}$$

Onde (todos os termos da fração estão dentro da raiz quadrada)
 $\mathbf{X_i}$ representa a medida individual
$\boldsymbol{\mu}$ é a **média** do número infinito de medidas(que deve representar o valor verdadeiro)
N é o número de medidas.
Essa equação é válida estritamente quando $N \rightarrow \infty$
Na prática, nós devemos calcular os desvios individuais da média para um número limitado de medidas.
O desvio padrão estimado **s** de uma série finita de dados experimentais (sendo N geralmente menor que 30) é dado por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mathbf{X})^2}{(N - 1)}}$$

X é a média dos valores experimentais

(todos os termos da fração estão dentro da raiz quadrada)
O valor de **s** é somente uma estimativa de $\boldsymbol{\delta}$ e será tanto mais próximo de $\boldsymbol{\delta}$ maior for o número de medidas.

I. 5. Variança (s^2 ou V)

A variança é o quadrado do desvio padrão.

$$V = \frac{\sum (X_i - \mathbf{X})}{N - 1}$$

I. 6. Desvio Padrão Relativo (RSD) e Coeficiente de Variação (CV)

$$RSD = \frac{\mathbf{s}}{\mathbf{X}} \times 1000 \text{ ppt (partes por mil)}$$

$$CV = \frac{\mathbf{s}}{\mathbf{X}} \times 100\%$$

onde **s** é o desvio padrão e **X** é a média dos valores experimentais

I. 7. Limite de Confiança

Permite estimar o intervalo dentro do qual o valor verdadeiro deve estar, dentro de uma dada probabilidade, definido pela média experimental e o desvio padrão. Esse intervalo é chamado **intervalo de confiança**, e os limites desse intervalo é chamado **limite de confiança**.
O limite de confiança é dado por:

LC para $\mu = x \pm t\delta$ (para uma medida)

Para a média de N medidas, é dado por:

LC para $\mu = x \pm \sqrt{\ } t\delta/N$ ou $CL = x \pm \sqrt{\ } t\mathbf{s}/N$

(os termos $t\delta/N$ e $t\mathbf{s}/N$ estão dentro da raiz quadrada)
onde **t** é um fator estatístico que depende do número de graus de liberdade (N-1) e do nível de confiança desejado (esse valor é encontrado tabelado).

I. 8. Rejeição de um Resultado

Frequentemente se rejeita um dado de uma série de replicatas quando seu desvio padrão for igual a 2**s** ou 2,5**s** da média.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Christian, G.D., “Analytical Chemistry”, John Wiley & Sons, 4th. edition, New York, 1986.

2. Laitinen, H.A. and Harris, W.E., “Chemical Analysis”, McGraw-Hill, 2nd. edition, New York, 1975.
3. Guenther, W.B., “Química Quantitativa”, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1972.