

Erros experimentais

– uma abordagem pedagógica¹ – Parte I

ISABEL M. A. FONSECA²

Resumo

O processo de medição de uma determinada propriedade consiste num conjunto de procedimentos que têm como objectivo "produzir" um número. Neste conjunto inclui-se a análise e tratamento dos erros que afectam os resultados. A experiência demonstra que não existe nenhuma medição, por mais cuidadosa que seja a sua realização

que esteja isenta de erros. Uma vez que a estrutura e aplicação da Ciência depende destas medições, a questão da determinação dos erros e sua minimização é uma questão crucial para o experimentalista.

Pretende-se com este artigo abordar de uma forma pedagógica conceitos relacionados com a identificação e tratamento dos erros experimentais.

1. Processo de medição

A medição de uma determinada propriedade apresenta na prática a forma de uma sequência de passos que dão origem a um número – número esse que quantifica essa propriedade. A medição refere-se sempre a propriedades de algo e não ao sujeito da medição propriamente dito. Não se mede um varão, mas sim o comprimento do varão. Na prática, a atribuição de um número a uma propriedade específica de uma certa coisa é efectuada normalmente por comparação com padrões, quer comparando directamente a propriedade sob medição ou uma outra que esteja com ela relacionada. Por exemplo, a determinação de comprimentos é geralmente efectuada por comparação directa com o comprimento de uma régua calibrada, mas já a medição da temperatura é geralmente realizada recorrendo a uma escala calibrada que se baseia no facto do aumento de volume do mercúrio ser proporcional ao aumento da temperatura.

A medição pode ser encarada como um processo de produção sendo o "produto" os números, ou seja, os resultados. Para viabilizar um processo de medição é necessário *a priori* realizar um conjun-

to de procedimentos que se apresentam dum modo esquemático na figura 1.

As contribuições (1), (2) e (3) estão directamente relacionadas com o projecto da experiência ou seja com a fase que envolve os conceitos teóricos sobre a propriedade a ser medida e sobre o método experimental; inclui também o projecto do aparelho experimental.

A contribuição (4) constitui a calibração e verificação dos instrumentos auxiliares de medição e do aparelho experimental propriamente dito. Esta fase consiste basicamente numa forma refinada de medição que inclui frequentemente a utilização de substâncias e/ou processos de referência que se destina a validar o método e o aparelho experimental utilizados.

Efectuados os procedimentos anteriormente referidos está-se em condições de realizar a experiência que "produzirá" os primeiros resultados, que designaremos por resultados primários. Estes resultados são então sujeitos a tratamento(s) matemático(s) recorrendo à teoria e dados auxiliares (5), obtendo-se os resultados finais. A análise e tratamento dos erros dos resultados (6) constitui

uma parte fundamental em qualquer processo experimental e deverá ser efectuada em relação a todas as contribuições da figura 1, e também em relação àquelas que o experimentalista considere poderem ser eventualmente significativas. Estas contribuições devem ser consideradas não só tendo em conta os seus possíveis efeitos directos nos valores medidos, mas também como as incertezas que lhe estão associadas se propagam através da medição e dos cálculos para os resultados finais.

2. Erros experimentais

Iremos agora abordar a questão dos erros experimentais e não nos preocuparemos com outros tipos de erros, como sejam os erros de cálculo. Usaremos ao longo do texto a designação incerteza como sinónima de erro.

A definição de erro (ou incerteza ΔX) experimental é dada pela expressão:

$$\Delta x = x_{\text{obs}} - v \quad (1)$$

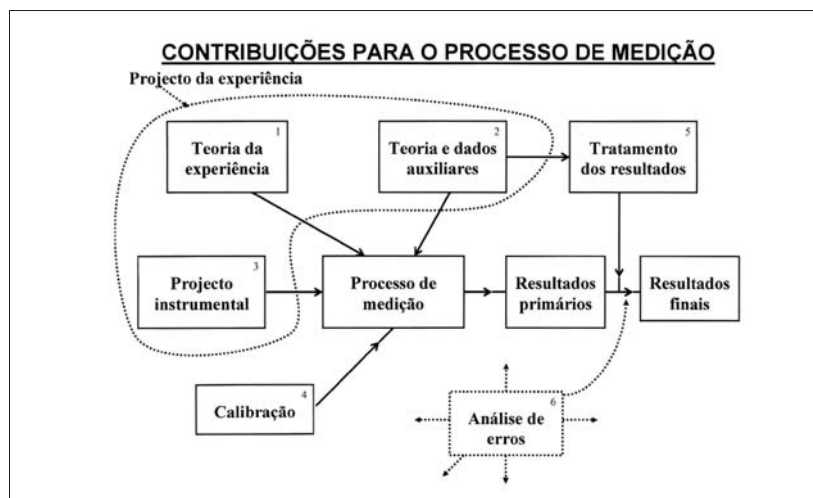
onde x_{obs} é o valor observado da grandeza e v o valor verdadeiro.

Esta definição implica que na prática não se possa conhecer o verdadeiro erro

¹ Este artigo teve por base uma comunicação com o mesmo título apresentada em Aveiro, 2004, no Encontro da Associação para o Ensino de Laboratórios de Engenharia Química.

² Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Pinhal de Marrocos, Pólo II, 3030-290, Coimbra, Portugal (fonseca@eq.uc.pt)

figura 1 Contribuições para o processo de medição



uma vez que o valor verdadeiro da grandeza se desconhece, o que nos leva a concluir que apenas podemos determinar estimativas dos erros. No entanto, esta questão é facilmente contornável em algumas situações, se reflectirmos um pouco sobre a realidade. No laboratório efectua-se frequentemente a medição de uma grandeza cujo valor já foi determinado rigorosamente diversas vezes, e para a qual existe um valor aceite como sendo o correcto. É o caso da constante universal dos gases perfeitos,

$$R = 8.314472 \pm 0.000015 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (2)$$

que é hoje aceite como sendo o valor correcto. É óbvio que este apresenta uma certa incerteza, mas esta é tão baixa que para as aplicações comuns se pode considerar desprezável. Convém no entanto referir que este valor que admitimos ser o correcto não é o verdadeiro valor, v , que aparece na eq. (1). Tendo em atenção estas considerações, podemos definir o erro associado a uma determinada medição como sendo a diferença entre o valor observado, x_{obs} e o valor que se admite ser o correcto, x_c , i.e. :

$$\Delta x = x_{\text{obs}} - x_c \quad (3)$$

Na prática, considera-se frequentemente que este é o verdadeiro erro e , por conseguinte, passível de ser determinado. De acordo com a expressão (3) o erro poderá ser positivo ou negativo dependendo do valor observado ser superior ou inferior ao valor correcto. Frequentemente o investigador conhece a ordem de grandeza do valor correcto, quer através de experiências anteriores,

como no exemplo acima referido, quer através de considerações de natureza teórica, o que lhe permite avaliar bem o grau de correcção do valor medido.

2.1 Importância da determinação do erro

Para o experimentalista o resultado numérico de uma medição tem pouco valor se não for seguido pela indicação da incerteza que lhe está implícita. O exemplo seguinte ilustra bem a necessidade de conhecermos as incertezas associadas a qualquer medição.

Exemplo 1: Pretende-se identificar o composto X sabendo que só pode ser um dos dois compostos químicos: 1,2-dicloropropano (DCP) ou o propano-1-ol (P). Para isso o experimentalista procedeu à determinação do seu ponto de ebulição normal recorrendo a um termómetro graduado em 0.1°C , tendo efectuado a experiência 10 vezes. O resultado obtido foi $T_b(X) = 370.0 \pm 0.6^\circ \text{C}$. Sabendo que os compostos DCP e P apresentam os pontos de ebulição 369.5°C e 370.4°C o experimentalista verificou não ser possível tirar conclusões. A representação da figura 2 evidencia que não é possível identificar o composto visto que a precisão do resultado não o permite, uma vez que os pontos de ebulição de ambos os substâncias se encontram dentro dos limites da incerteza da determinação. Por esta razão, o experimentalista procedeu novamente à determinação do ponto de ebulição do composto X realizando o dobro das experiências, 20. Neste caso o valor determinado foi $T_b(X) = 369.7 \pm 0.3^\circ \text{C}$, o que lhe permitiu identificar o composto X como sendo

1,2-dicloropropano (DCP). Nesta segunda experiência a precisão do resultado aumentou significativamente devido ao facto de ter aumentado o número de medições.

Neste simples exemplo podemos constatar que o conhecimento do erro é essencial uma vez que quem mede tem sempre um objectivo a concretizar com o valor medido, isto é, o resultado tem sempre uma determinada aplicação. Por outro lado, o rigor que se pretende que a medição tenha depende também do fim a que esta se destina. Um bom experimentalista deverá ter isto sempre em consideração e assegurar que os erros nas suas medições são de uma ordem de grandeza que não afecte as conclusões a retirar dos resultados, caso contrário a medição revelar-se-á infrutífera.

Para facilitar a análise dos erros é útil que se proceda *a priori* à sua classificação. É o que iremos fazer seguidamente.

2.2 Classificação dos erros

Como já se referiu uma das melhores maneiras de obter um resultado de confiança é repetir a medição várias vezes e examinar os resultados obtidos. As incertezas experimentais que podem ser determinadas com este procedimento designam-se por **erros aleatórios**; aqueles que não podem ser detectados deste modo designam-se por **erros sistemáticos**. Dum modo geral podemos atribuir-lhes as seguintes características (ver caixa)

Um exemplo que permite ilustrar estas características é o seguinte.

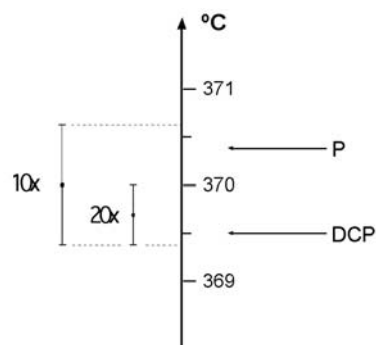


figura 2 Representação dos resultados da medição do ponto normal de ebulição do composto X. 10X, intervalo do erro resultante de 10 determinações; 20X, intervalo do erro resultante de 20 determinações. Pontos de ebulição tabelados: 369.5°C (DCP), 370.4°C (P) (vd. Exemplo 1).

Exemplo 2. Procedeu-se à medição do comprimento de um objecto utilizando uma régua metálica a uma temperatura ambiente diferente daquela à qual foi graduada. Uma parte do erro advém da necessidade de interpolar entre as marcas da escala; trata-se dum erro aleatório visto que ao proceder à interpolação podemos sobrestimar ou subestimar o valor do comprimento, sendo este efeito aleatório. A repetição da leitura pode minimizar este erro, nunca anulá-lo. Por outro lado, o erro introduzido no valor medido devido à contracção ou expansão da régua é um erro sistemático, que não pode ser minimizado pela repetição da observação (se a régua se expandir o

valor virá subestimado, se se contrair, virá sobrestimado). No entanto, pode ser eliminado a partir do conhecimento do factor de expansão linear da escala.

O modelo de classificação dos erros – aleatórios/sistemáticos – é bastante funcional, embora existam experiências onde podem surgir erros que podem ser considerados como uma combinação dos dois tipos de erros ou que apresentem características de ambos. É o caso dos erros de paralaxe.

Vamos seguidamente indicar dois parâmetros, precisão e exactidão que são uma medida dos erros aleatórios e siste-

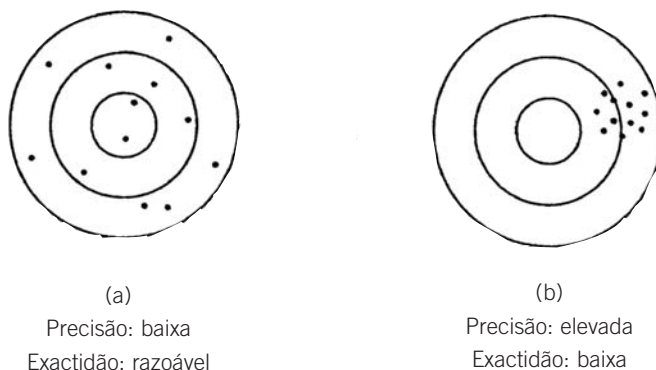


figura 3 Visualização dos conceitos de precisão e exactidão num alvo. Em (a) o conjunto de tiros (resultados) apresenta uma baixa precisão pois apresentam uma dispersão apreciável e uma exactidão razoável visto que não apresentam um desvio sistemático do centro do alvo. Em (b) a precisão é mais elevada (os tiros estão menos dispersos) e a exactidão é mais baixa pois os tiros encontram-se "sistematicamente" afastados para a direita do alvo.

máticos, respectivamente, e explorar em detalhe o seu significado.

2.3 Precisão e exactidão

Os conceitos de precisão e exactidão estão directamente relacionados com os conceitos de erros aleatórios e sistemáticos. A precisão é uma medida dos erros de carácter aleatório e a exactidão é uma medida dos erros sistemáticos. Considere-se um exemplo clássico para clarificar esta questão.

Exemplo 3. Na figura 3 representam-se dois alvos onde o atirador (experimentalista) disparou um conjunto de tiros.

O centro do alvo é o objectivo a atingir pelo atirador. Os tiros consideram-se exactos quando atingem o centro do alvo. A exactidão é, por conseguinte, uma medida de proximidade do resultado experimental do verdadeiro valor, sendo por esta razão um indicador da correcção do resultado. A precisão dos resultados é uma medida do grau de reprodutibilidade dos resultados, ou seja, da concordância entre eles, independentemente da proximidade do valor verdadeiro (centro do alvo).

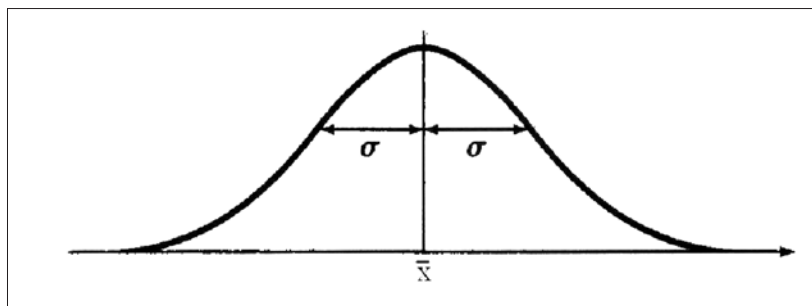
A exactidão é sobretudo afectada pelos erros sistemáticos que fazem com que os tiros apresentem um desvio sistemático numa direcção que pode ter origem, por exemplo, no facto da arma ter a direcção desalinhada.

Os erros aleatórios fazem com que os tiros se dispersem sobre o alvo afectan-

Classificação dos erros

Erros aleatórios	<ul style="list-style-type: none"> – natureza indeterminada – ocorrem nos dois sentidos – podem ser detectados pela repetição da experiência – minimizados (nunca anulados) através da análise estatística – origem subjectiva
Erros sistemáticos	<ul style="list-style-type: none"> – ocorrem em geral num sentido (desvio sistemático do valor medido) – não se detectam pela repetição das experiências – não é possível efectuar a sua análise estatística – origem determinada – podem ser eliminados (total ou parcialmente) introduzindo factores correctivos ou ensaios em branco

figura 4 Distribuição normal centrada em \bar{x} . σ é o desvio padrão da distribuição, ou metade da largura a meia altura.



do a precisão dos resultados. Pode acontecer que o atirador não tenha a mão bem firme ou apresente dificuldades de visão, esteja nervoso, etc.

O exemplo evidencia também o facto de uma boa concordância entre medições repetidas não implicar necessariamente que a média das medições esteja próxima do "verdadeiro valor", e, por outro lado, que a repetição das observações pode não alterar a exactidão dos resultados.

Na prática o experimentalista está interessado em obter uma boa precisão e exactidão; os resultados devem ser suficientemente exactos para o objectivo a que se destinam, não sendo possível alcançar uma boa exactidão sem uma boa precisão. Por conseguinte, **a exactidão pressupõe precisão**, mas já **a precisão não pressupõe necessariamente exactidão**, como ficou bem claro no exemplo anterior.

2.4 Distribuição de Gauss e significados dos seus parâmetros característicos

Vamos muito sucintamente introduzir a distribuição de Gauss que nos permitirá relacionar os seus parâmetros característicos com os conceitos de precisão e exactidão.

Considere-se uma experiência onde se mediu a grandeza X , utilizando um determinado processo experimental e se obteve um conjunto de valores x_1, x_2, \dots, x_n . Observando o conjunto dos n valores x_i medidos, pudemos constatar que alguns eram demasiados elevados e outros demasiado pequenos, distribuindo-se à volta de um valor central, que é a média dos valores x_i . Esta distribuição designa-se por distribuição de Gauss (ou normal) e apresenta a seguinte forma funcional:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

função esta cujos parâmetros característicos são a média, \bar{x} , e o desvio padrão, σ , que se definem pelas expressões:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (5)$$

e

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Na figura 4 ilustra-se o significado destes parâmetros.

É, no entanto, na figura 5 que os significados de σ e \bar{x} podem facilmente ser relacionados com os dos conceitos de precisão e exactidão, que são medidas dos erros aleatórios e sistemáticos.

A alínea (a) da figura 5 mostra claramente que σ é uma **medida da dispersão dos resultados** ou seja da sua **precisão**.

Na alínea (b) é possível inferir que \bar{x} é uma **medida de localização da distribuição**, ou seja uma medida da **correção** do resultado, isto é, da sua **exactidão**.

3. Análise e tratamento dos erros

A análise e tratamento dos erros experimentais é uma questão crucial para qualquer experimentalista. Um resultado experimental deverá ser sempre acompanhado dos erros que o afectam, caso contrário tornar-se-á inútil, como já se referiu na secção 2.1.

O tratamento dos erros aleatórios é necessariamente diferente do tratamento dos erros sistemáticos. Os métodos estatísticos permitem obter estimativas razoáveis dos primeiros que poderão ser minimizados com procedimentos adequados. Os erros sistemáticos levantam mais problemas em relação à sua identificação e estimativa, podendo ser total ou parcialmente eliminados através de factores correctivos.

3.1 Metodologia para o tratamento dos erros

A ordem de identificação e tratamento dos erros aleatórios e sistemáticos não é irrelevante. A ordem correcta deverá ser a seguinte:

1.º Erros sistemáticos

- identificação de todas as fontes de erros com este carácter
- tratamento pela introdução de factores correctivos
- estes erros são geralmente os mais difíceis de analisar

2.º Erros aleatórios

- não há que os identificar pois desconhece-se a sua origem e natureza
- passíveis de tratamento estatístico

Vamos agora considerar um exemplo demonstrativo de que a ordem de tratamento não pode ser a inversa.

Exemplo 4. Considere-se a medição como um cronómetro dos tempos relativos à queda de uma esfera através de um fluido contido num tubo cilíndrico com o objectivo de determinar a viscosidade do líquido (a esfera cai mais lentamente quanto maior for a viscosidade do fluido). Admitamos que se efectuaram várias leituras nas mesmas condições com o objectivo de avaliar os erros de carácter aleatório, tendo-se obtido os se-

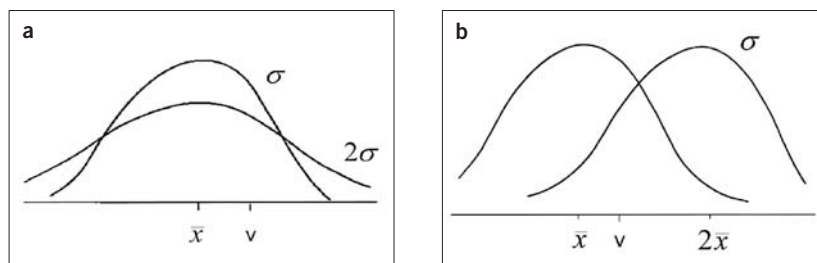


figura 5 Distribuições normais: (a) distribuições com desvios padrões diferentes e médias iguais. v representa o verdadeiro valor da grandeza medida; (b) distribuições com médias diferentes e o mesmo desvio padrão.

guintes valores: 30.2, 30.4, 30.3, 30.2, 30.4, ..., 30.3 s

O valor médio e a respectiva incerteza são:

$$\bar{x} = 30.3 \pm 0.2 \text{ s}$$

A incerteza de 0.2 s traduz, como já se referiu, os erros de carácter aleatório. Posteriormente por comparação do cronómetro utilizado com outro de melhor qualidade, verificou-se que este se adiantava sistematicamente 5%, o que significa que logo a primeira medição apresenta um erro sistemático de 1.5 s ($0.05 \times 30.2 \approx 1.5 \text{ s}$), valor superior à precisão obtida. Obviamente que a repetição da experiência nunca revelaria este erro sistemático. O exemplo evidencia claramente o facto de ser sempre necessário, em qualquer experiência, proceder em primeiro lugar à identificação de todas as fontes de erros sistemáticos e à sua minimização e, só posteriormente fará sentido proceder à repetição da experiência com o objecti-

vo de avaliar e melhorar a precisão dos resultados.

Uma segunda parte deste artigo incidirá sobre os métodos que devem ser utilizados na análise e tratamento dos erros sistemáticos e aleatórios. Analisaremos também como as incertezas associadas aos valores medidos se propagam através do processo de medição e dos cálculos para os resultados finais.

Conclusões

O processo de medição consiste num conjunto de procedimentos cujo "produto final" são os números ou seja, os resultados.

A análise e tratamento dos erros que afectam os resultados é uma fase crucial do processo experimental. Um resultado só será útil se for acompanhado do respectivo erro.

Os erros de carácter aleatório afectam a reprodutibilidade dos resultados, ou seja a sua precisão. Os erros sistemáticos

afectam a correcção dos resultados, ou seja a sua exactidão.

A metodologia correcta de análise e tratamento dos erros deverá iniciar-se com a identificação e correcção dos erros sistemáticos e só posteriormente se deverá efectuar o tratamento dos erros aleatórios.

Bibliografia

Existem muitos livros de texto que abordam a questão da análise e tratamento dos erros experimentais. Seleccionei apenas três que considero excelentes manuais pedagógicos e que apresento por ordem crescente de complexidade:

L. Lyons, *A Practical Guide to Data Analysis for Physical Science Students*, Cambridge University Press, 1991.

P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, 1969.

G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for Experimenters*, John Wiley, 1978.

Actualidades Científicas

Azoto Polimérico

Nos últimos 20 anos, o comportamento do azoto molecular tem sido intensamente estudado em condições de pressão elevada, com o objectivo de se obter evidências sobre a existência de azoto polimérico. Esta forma de azoto apresentaria somente ligações simples, sendo estruturalmente semelhante ao diamante. No decorrer destes estudos, foram identificadas várias novas fases, incluindo uma fase não molecular com propriedades semicondutoras, mas o objectivo primordial nunca foi atingido.

No entanto, Mikhail I. Erements do Instituto Max Planck de Química, em Mainz, Alemanha, e seus colaboradores, anunciaram a obtenção de *poliazoto* através da compressão de N_2 a pressões supe-

riores a 110 GPa (aproximadamente 1.1 milhões de atmosferas) à temperatura de 2000 K numa pequena célula aquecida a laser (Mikhail I. Erements *et al*, *Nature Materials* (2004) **3**, 558). Análises por espectroscopia Raman e difracção de raios X indicam que cada átomo de azoto se encontra ligado a três átomos vizinhos através de ligações covalentes simples. O material é estável a pressões superiores a 42 GPa, mas até agora não foi possível isolá-lo à pressão atmosférica. No entanto, os investigadores esperam desenvolver um método que permita isolar o *poliazoto*, mesmo que implique a introdução de outros componentes no sistema.

O azoto polimérico deverá ser muito instável, porque a ligação simples N–N é

relativamente fraca (160 kJ/mol), ao contrário da ligação tripla (954 kJ/mol) da molécula diatómica, uma das ligações químicas mais estáveis. Consequentemente, a decomposição do poliazoto a N_2 seria altamente exotérmica, o que lhe conferia uma capacidade energética mais de cinco vezes superior à do material energético não nuclear mais potente actualmente conhecido. Como afirma Thomas M. Klapötke da Universidade Ludwig Maximilians de Munique, na Alemanha, o *poliazoto* "parece ser o material ideal, como material de densidade energética elevada", mas ainda será necessária investigação adicional para se determinar a sua adequação em aplicações como combustível ou explosivo.

Paulo Brito