Estimativa de Erros Provenientes do Limite de Sensibilidade da Aparelhagem

WALTER BRUNE (*)

É fato conhecido que, segundo os critérios estatísticos, uma única observação nada díz com respeito à credibilidade de seu valor real. Para o julgamento desta será necessário então uma série de ensaios, adotando-se como principal critério o desvio padrão σ.

Na técnica experimental de muitos ramos científicos, entretanto, só se obtém um resultado significante, à custa de tempo e material, razão pela qual, nos laboratórios, comumente se satisfaz com *um*, ou, quando muito, *três* resultados.

Conhecendo-se, porém, as principais fontes de erros e ainda podendo traçar-se os "limites" de sua influência nas medições, é possível estabelecer um critério que, com um simples resultado, forneça um grau de credibilidade, pelo qual, em muitos casos, será evitável uma série de análises para medir a variação.

O presente trabalho pretende desenvolver e explicar, por meio de vários exemplos, um método adequado para estimar as influências das principais fontes de erros. Estas, ao lado das de erros sistemáticos, difícilmente traçáveis numèricamente, a meu ver, derivam-se da deficiência do material e, neste caso, do limite de sensibilidade dos aparelhos medidores.

Se y for o valor a ser determinado, e x o de uma medição qualquer, que permite achar y, diz-se então, que y é função de x, ou em expressão matemática: $y = f(x)$.

A determinação de x certamente inclui um êrro Δx, e êste influirá nocivamente no resultado final y, alterando êste para $y + \Delta y$; $\Delta y = y + \Delta y - y = f(x + \Delta x) - f(x)$.

Certamente podemos considerar Δx como valor rela-

(*) Eng. Agrônomo, Dr. rer. nat., Prof. do Depto. de Química e Solos e Adubos.

tivamente pequeno, pois, do contrário, tôda medição seria ilusória. Portanto, aplicando a série de Taylor:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\cdot \overline{\Delta x} + f''(x)\overline{\Delta x}^2 + \frac{f'''(x)}{3!}\overline{\Delta x}^3 + \ldots$$

Teremos então, como primeira aproximação: $\Delta y = f'(x)\ \Delta x$; e como êrro relativo: $\frac{\Delta y}{y} = \frac{f'(x)}{f(x)}\ \Delta x$;

Geralmente se aplica esta conclusão com maior frequência para determinar qual o procedimanto que menos influirá no resultado final. Pode-se ainda aproveitar êste raciocínio para verificar a influência de Δx em y;

1° Exemplo: A mais simples forma de uma determinação seria a medição direta; $y = x$; $\Delta y = \Delta x$;

Se uma vara graduada tem subdivisões de 1 cm. a sua "sensibilidade" será, em sentido exato, de 0,5 cm. para mais e para menos. Uma leitura de 21 cm. inclui uma "incerteza" $\Delta x = 0{,}5$ cm. O resultado final será de $y = 21 \pm 0{,}5$ cm; (*)

2° Exemplo: O resultado final é um múltiplo do valor lido. (balança decimal, alavancas, etc.). $y = a\ x$; $\Delta y = a\ \Delta x$;

Se numa balança decimal ($a = 10$) tem, de conformidade com a sua sensibilidade, como unidade de pêso 1 g, o valor Δx será de 0,5 g para mais e para menos; $\Delta x = 0{,}5$ g; Feita a leitura direta de 13 g, o resultado final será de $y = 130 \pm 5$ g;

3° Exemplo: O resultado final pode ser uma potência da leitura: $y = x^n$; $\Delta y = n\cdot x^{n-1}\ \Delta x$. Veremos aqui, pela primeira vez, que o êrro final Δy, não depende sómente da sensibilidade da aparelhagem, mas sim também do valor absoluto de x. Atirando um projétil verticalmente para cima e medindo o tempo até que êle volte, teremos como valor da altura que alcançou: $s = \frac{g\ t^2}{8}$; Considera-se aqui como fonte de erros somente a "sensibilidade" do cronômetro, ignorando desta forma o atrito do ar, a gravidade variável, etc. O êrro final será: $\Delta s = \frac{g\ t}{4}\ \Delta t$; Se o cronômetro fornecer

(*) Não há de ser confundido êste modo de escrever com a expressão usual estatística $M \pm \sigma$; Aqui se trata do limite máximo, dentro do qual será encontrado o valor verdadeiro, no caso em que as fontes de erros considerados sejam as únicas que influem sôbre o resultado final.

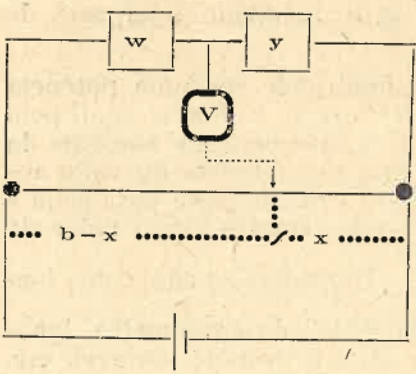
a leitura da aproximação de 0,1 seg, o valor $\triangle$ t comportará 0,05 seg. Uma leitura de t = 29,6 seg fornece o seguinte resultado: ($g = 9{,}81\ m/seg^2$)

$$s = \frac{g\,t^2}{8};\ \triangle s = \frac{g\,t}{4}\triangle t;\ \triangle t = 0{,}05\ \text{seg};\ s = 1074{,}17 \pm 3{,}63\text{m}.$$

Um segundo ensaio fornece o valor t = 3.0 seg. Teremos a altura correspondente: s = 11,03 ± 0,37 m; Entretanto, o êrro relativo no primeiro ensaio é muito menor do que no segundo: $\frac{\triangle y}{y} = 0{,}34\%$ resp. 3,35%;

Como vimos inicialmente, o êrro relativo depende não só de $\triangle$ x, mas sim também da relação $\frac{f'(x)}{f(x)}$. Procura-se tanto quanto possível e oportuno, diminuir esta relação o mais possível. Ela será mínima, quando a sua 1ª derivada for nula, isto é: $\dfrac{d\left(\frac{f'(x)}{f(x)}\right)}{d\,x} = 0$;

4° *Exemplo:* (*) Medição de resistências galvânicas por meio da ponte de Wheatstone. No caso que não haja passagem de corrente elétrica por *V*, será satisfeita a seguinte proporção:



$\frac{w}{b - x} = \frac{y}{x}$. Sendo *y* a resistência incógnita, *w* a conhecida e *b* o comprimento da resistência contínua, que é conhecida, temos:

$$y = f(x) = \frac{w\ x}{b - x};\quad f'(x) = \frac{w\ b}{(b - x)^2};\ \text{o êrro relativo será:}$$

$$\varphi(x) = \frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{b}{x(b - x)};\quad \frac{d\,\varphi(x)}{d\ x} = b\frac{2x - b}{x^2(b - x)^2} = 0;\ 2x = b;\ x = \frac{b}{2};$$

(*) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, Pg. 529.

Conclusão: Deve procurar-se tanto quanto possível uma medição na parte central da «ponte» $\left(x = \frac{b}{2}\right)$, pois, nesta posição, um êrro x terá menor influência no resultado final:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{f'(x)}{f(x)} \Delta x ; \qquad \frac{\Delta y}{y} = \frac{b \Delta x}{(b - x) x} ;$$

Em regra não se apura um resultado por uma única medição, mas, por várias (x, z, v, . . .).
Sendo y = f (x, z, v, . . .), temos como êrro final:

$$\Delta y = \frac{\partial y}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial y}{\partial z} \Delta z + \frac{\partial y}{\partial v} \Delta v + \ldots\ldots ;$$

O êrro relativo comporta:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \Delta z + \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} \Delta v + \ldots$$

5° *Exemplo:* Para medir a quantidade de MnO_2 de um minério, pode-se tratá-lo com ácido oxálico na presença de H_2SO_4 e titular o excesso de ácido oxálico com $KMnO_4$. Suponhamos que uma balança tenha a sensibilidade $\Delta x = 0{,}005$ g e a bureta que contém a solução de $KMnO_4$ tenha uma tal de $\Delta v = 0{,}05$ cc, e ainda, que os demais dados da determinação sejam tão exatos, que os respectivos êrros se tornem insignificantes. O pêso da amostra analisada comporta em g: $y = (x - z)$, no qual x corresponde ao pêso do material mais o recipiente, e z ao pêso do recipiente vazio. $\Delta x = 0{,}005$ g; $\Delta z = 0{,}005$ g; $\Delta y = \Delta x + \Delta z$. Com os valores de $x = 1{,}25$ g; $z = 1{,}02$ g, obter-se-á $\Delta y = 0{,}01$; $y = 0{,}23 \pm 0{,}01$. Se ainda neste ensaio foram empregados 500 cc n/10 de ácido oxálico (portanto 6,3 · 0,05 g de ac. oxàlico), teremos a equação: $w = \frac{6{,}3 \cdot (50 - v) \cdot 87}{1000 \cdot 126}$; a qual indica a quantidade em g de MnO_2 reduzida pelo ácido oxálico, contido na amostra. (v = n° de cc de $KMnO_4$ n/10 gasto na oxidação do excesso de ac. oxálico; 126 = pêso molecular de ac. oxálico; 87 = p. m. de MnO_2 aproximadamente).

$\Delta v = 0{,}05$ cc; achado, por exemplo, $x = 1{,}8$ cc, teremos:

$$w = 0{,}20967; \; \Delta w = \frac{6{,}3 \cdot 87}{126 \cdot 1000} \Delta v ; \; \Delta w = 0{,}00022;$$

$$w = 0{,}20967 \pm 0{,}00022$$

A pureza da substância será em %:

$$s = \frac{100\ w}{y}\ ;\ \triangle\, s = \frac{100}{y}\triangle\, w + \frac{100\ w}{y^2}\triangle\, y\ ;\ \triangle\, s = 0{,}10 + 3{,}96;$$

$$s = 91{,}16 \pm 4{,}06\%\ ;$$

Pelo desenvolvido, se vê claramente a influência de cada medição no resultado final. Neste caso o êrro da titulação (de 0,1%) é bastante inferior ao oriundo das pesagens.

Discussão: Uma expressão $y \pm \Delta\ y$, apurada pelo método desenvolvido, fornece um critério quanto à credibilidade de um resultado obtido, ao passo que um simples valor *y* nada afirma neste sentido.

A interpretação do critério estabelecido pode ser feita das seguintes maneiras:

1. A expressão $\triangle\ y$ pode ser oriunda da consideração de uma ou mais fontes de erros. No primeiro caso, [$y = f(x)$], a probabilidade da locação do verdadeiro valor é uniforme sôbre todo o período de y $\Delta\ y$ até $y + \Delta\ y$ (distribuição retangular ou uniforme):

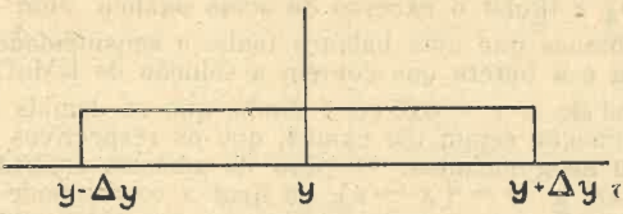


Fig 1

No segundo caso, [$y = f\ (x,\ z,\ v, \ldots)$], a distribuição depende do número de variáveis e da grandeza de cada influência no resultado final. Assim, p. ex., a obtenção do pêso pela diferença de duas pesagens ($y = x - z$), feitas na mesma balança, ($\Delta\ x = \Delta\ z$) fornecerá uma distribuição triangular:

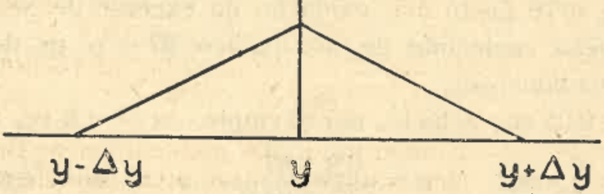


Fig 2

Designando $\frac{\delta y}{\delta x}\Delta x = \psi(x)$ e $\frac{\delta y}{\delta z}\Delta z = \psi(z)$, e se ainda $\psi(x) > \psi(z)$, temos o respectivo gráfico:

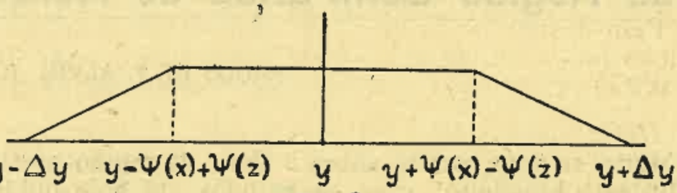


Fig. 3

Pode-se, assim, em cada caso, determinar a possibilidade da posição do verdadeiro valor em procura.

2. Se vários ensaios de natureza igual forem comparados entre si, poder-se-á obter um gráfico de distribuição, organizado conforme a fig. 4:

Se todos êles abrangerem uma área comum, pode concluir-se que, de fato, as maiores fontes de erros serão as reconhecidas como tais.

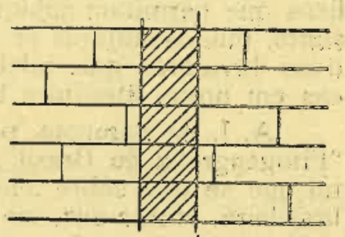


Fig. 4

Se a distribuição for heterogênea, conclui-se—conforme o aspecto desta—que um ou mais ensaios foram obtidos sob condições diferentes, ou ainda, que além das fontes consideradas, existem outras de importância significante.

LITERATURA

Kohlrausch — Lehrbuch der praktischen Physik; 16ª edição.

Koller S. — Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Dresden 1943.

Memória J. P.— Dedução da equação da curva normal. «Ceres», 41; pg. 321, 1948.

Nernst, Schönflies — Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften; München, 1931.