



A.1 – Medições e análises em química

As medições e as análises em química têm um extenso campo de aplicação, que inclui a segurança alimentar e a qualidade ambiental. A maioria das análises químicas requer um laboratório com infraestruturas adequadas e o recurso a técnicas e equipamentos específicos. Contudo, algumas técnicas básicas podem realizar-se fora de laboratórios e fornecer informação preliminar sobre a constituição ou composição de um material. Alguns testes rápidos podem ser usados em trabalhos de campo para avaliar a qualidade de águas ou de solos. Também se usam testes rápidos na deteção de fraudes em alimentos.

A.1.1 Tipos e qualidade das medições

A ligação de química com o quotidiano é cada vez mais acentuada, pois as necessidades pessoais e sociais exigem informações detalhadas sobre produtos de consumo, como alimentares (águas, iogurtes, sumos, enlatados...), medicamentos, fitossanitários, detergentes ou cosméticos. Na maioria das situações as leis obrigam a publicar no rótulo da embalagem a composição química do seu conteúdo e, muitas vezes, essa informação só pode ser obtida por medições e análises químicas.

1.1.1 A química analítica e o seu campo de aplicações

A **química analítica** é a parte de química que estuda a composição química de materiais. Agrega técnicas e métodos de análise de amostras de materiais. Em face de um dado material, quando se pretende determinar a sua composição química, permite dar resposta a perguntas como:

- O que contém? Qual é a composição qualitativa?
- Quanto tem de cada componente? Qual é a composição quantitativa?

Em anos anteriores já se estudou a composição química de águas (A.3.1, 10º ano), de alguns medicamentos (B.1.1, 10º ano), de alimentos e fertilizantes (A.1.2, 11º ano), analisando os rótulos de embalagens destes produtos. Também se estudaram parâmetros de qualidade de águas potáveis, de águas para rega e para uso balnear (B.1.1, 11º ano). Estudou-se a qualidade do ar, gravemente afetada por poluentes atmosféricos (B 4.4, 11º ano) e, em particular, a do ar interior (B 4.5, 11º ano).

Existem ainda outras situações em que é fundamental determinar a composição de materiais.

- Numa análise de águas, o analista mede e regista os valores, por exemplo, dos teores em nitritos e em metais pesados e dos SDT (sólidos dissolvidos totais). A partir deles, pode decidir-se se uma água pode ser usada, por exemplo, para uma hemodiálise, para fabricar cerveja ou simplesmente para beber.

- Numa análise de solos, o analista mede o pH e, tendo em conta o valor obtido, pode decidir se o solo é apropriado para determinada cultura e, no caso de o não ser, como corrigi-lo.
- Numa análise de fluidos biológicos (sangue, urina,...), o analista mede e regista o valor das grandezas medidas. Com eles, o médico faz o diagnóstico e, face aos valores de referência decididos pelas organizações de saúde, toma decisões. Delas pode depender por exemplo, se um atleta fica fora de uma competição por as análises terem revelado a presença de substâncias consideradas dopantes.

A **análise química** é usada em vários campos, como em medicina, indústrias alimentar e farmacêutica, química ambiental, astronomia e ciência forense, onde se investigam evidências de crimes, por exemplo incêndios intencionalmente provocados ou falsificações de obras de arte e de jóias. Os arqueólogos também se apoiam em técnicas analíticas para determinar a dieta de humanos primitivos, através da análise dos ossos dos seus esqueletos. Em análises químicas, realizam-se **medições** com instrumentos, como a bureta, a pipeta e a proveta para medir volumes de líquidos. Por vezes, também é necessário medir a temperatura, com um termómetro (Fig. 1).



Figura 1 – Proveta graduada, pipeta, balão volumétrico, bureta e termómetro.

A balança usa-se para medir massas, sendo o equipamento mais usado num laboratório de química. Estas balanças são de elevada exatidão, sendo comum considerar-se vários tipos, incluindo:

- Balança de precisão – balança com resolução de 0,1 g a 0,001 g;
- Balança analítica – balança com resolução de 0,0001 g ou de 0,00001 g.

A resolução da balança traduz o valor mínimo que o mostrador da balança pode indicar. Assim, quanto maior for a resolução da balança, menor será a massa que ela pode medir (Fig. 2).

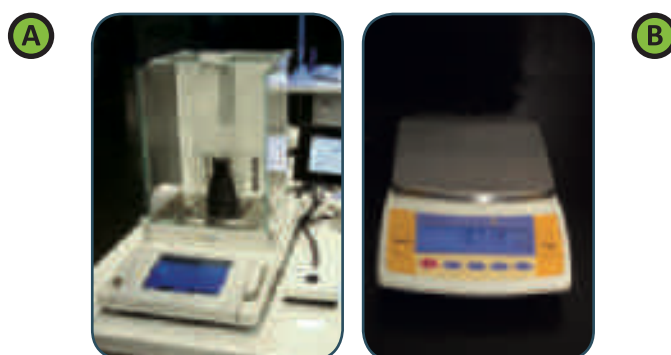


Figura 2 – Modelos de balanças: analítica (A); de precisão (B).

1.1.2 Medições e medidas

Ao ato de medir chama-se **medição**. Como resultado da medição de uma grandeza (por exemplo, massa, volume, comprimento) obtém-se, em geral, um número com as respetivas unidades, isto é, obtém-se o **valor medido** (ou **medida**).

Ao instrumento usado na medição chama-se **instrumento de medição** e à pessoa que faz a medição chama-se **operador**.

Por melhor que seja a qualidade do instrumento de medição, por mais cuidadoso que seja o operador, existe sempre um **erro de medição**, que fica associado à medida. Por isso, na prática, nunca é possível conhecer o chamado **valor verdadeiro**.

Por vezes, é possível conhecer um valor que se aceita como o valor verdadeiro. É o caso de valores tabelados, por exemplo:

- Constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e volume molar de gases perfeitos a PTN ($22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$);
- Massas molares;
- Pontos de fusão e pontos de ebulição das substâncias;
- Constantes de equilíbrio de reações químicas.

Consideram-se também valores verdadeiros os atribuídos a:

- **Materiais de referência**, como as soluções de calibração para medidores de pH (Fig. 3 A);
- **Padrões**, por exemplo as massas usadas na calibração de balanças (Fig. 3 B).



Figura 3 – Soluções de calibração para medidores de pH (A); massas padrão (B).

Assim, é possível fazer uma medição e com base nestes valores aceites como verdadeiros calcular o erro absoluto e o erro relativo da medida.

O **erro absoluto** de uma medida, E_a , avalia a diferença entre o valor obtido, X_i , e o valor verdadeiro, X_a :

$$E_a = X_i - X_a$$

O **erro relativo** de uma medida, E_r , compara o módulo do erro absoluto com o valor verdadeiro. Exprime-se habitualmente na forma de percentagem:

$$E_r \% = \frac{|E_a|}{X_a} \times 100$$

Questão



Uma massa padrão de 1,000 kg é colocada no prato da balança X que, nessa situação, indica o valor 983 g. Uma outra massa padrão, de 200,0 g, é colocada no prato da balança Y, a qual indica 205,2 g.

- Em qual das balanças é maior o erro absoluto?
- Em qual das balanças é maior o erro relativo?

Resposta: a) O erro absoluto é maior no primeiro caso, já que $|983 - 1000| = 17$ g e no segundo caso é $|205,2 - 200,0| = 5,2$ g; b) o erro relativo é maior no segundo caso, já que $(5,2/200) \times 100 = 2,6\%$ e no primeiro caso é $(17/1000) \times 100 = 1,7\%$.

1.1.3 Erros aleatórios e erros sistemáticos

O erro de medição resulta da acumulação de vários erros cometidos no decorrer de uma medição, que podem ser classificados em dois grupos: erros sistemáticos e erros aleatórios. A tabela 1 mostra características e exemplos destes dois tipos de erros.

Tipos de erros	Algumas características	Exemplos
Sistemáticos	<ul style="list-style-type: none">Verificam-se sempre no mesmo sentido e, em geral, com a mesma dimensão;Podem ser detetados e corrigidos através da análise cuidadosa das condições de operação e das técnicas envolvidas.	<ul style="list-style-type: none">Balança mal calibrada;Deficiência de funcionamento;Erros de operação.
Aleatórios	<ul style="list-style-type: none">Sem qualquer regularidade;São inevitáveis, mas tendem a anular-se num elevado número de medições.	<ul style="list-style-type: none">Variações no ambiente do laboratório;Limitações dos instrumentos de medida.

Tabela 1 – Tipos de erros: caracterização e exemplos.

Importa minimizar estes erros aperfeiçoando a medição efetuada, para obter uma medida com a melhor qualidade.

1.1.4 Exatidão e Fidelidade

Quando se quer informar sobre a qualidade dos resultados de uma medição usam-se os termos exatidão e fidelidade.

Exatidão – traduz a proximidade entre o valor medido e o valor verdadeiro.

Se a exatidão é elevada, o valor medido está próximo do valor verdadeiro.

Se a exatidão é reduzida, o valor medido está afastado do valor verdadeiro.

A exatidão depende principalmente de erros sistemáticos.

Fidelidade (também conhecida por precisão) – informa sobre a aproximação entre resultados de medições realizadas repetidamente no mesmo objeto.

Se a fidelidade é elevada, os vários valores medidos estão próximos uns dos outros.

Se a fidelidade é reduzida, os vários valores medidos estão afastados uns dos outros.

A fidelidade depende principalmente de erros aleatórios.

A avaliação da fidelidade requer que se repitam medições e depende das condições em que se fazem essas medições. Assim, a fidelidade pode chamar-se:

- **Repetibilidade** – se as várias medidas forem obtidas nas mesmas condições, isto é, utilizando o mesmo método, em materiais idênticos, no mesmo laboratório, pelo mesmo operador, usando o mesmo equipamento num pequeno intervalo de tempo;
- **Reprodutibilidade** – se as várias medidas forem obtidas em condições diferentes. Por exemplo, utilizando o mesmo método, em materiais idênticos, mas em diferentes laboratórios, com diferentes operadores ou utilizando diferentes equipamentos.

1.1.5 Incerteza de uma medida

Quando se fazem medições sucessivas de uma mesma grandeza, a maior parte das vezes não se obtém o mesmo valor. Geralmente, há pequenas diferenças entre os valores das várias medidas obtidos nas medições de uma mesma grandeza. Tal é uma evidência da presença de erros de medição. A **incerteza** caracteriza a maior ou menor dispersão dos valores obtidos. Então:

- Valores medidos afastados, indicam maiores erros de medição e maior incerteza;
- Valores medidos próximos, indicam menores erros de medição e menor incerteza.

Assim, o resultado de uma medição, ou seja, a medida, deve conter o valor numérico indicado pelo instrumento de medição, a incerteza e a unidade respetiva (se existir):

$$\text{Medida} = (\text{valor numérico} \pm \text{incerteza}) \text{ unidade}$$

Por exemplo, se fizermos várias medições da temperatura do nosso corpo, o resultado final pode ser, por exemplo:

$$T = (37,5 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$$

ou

$$T = 37,5 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Mas como se determina a incerteza?

I. Incerteza associada a instrumentos de medição

A incerteza do instrumento de medição pode estar registada no próprio aparelho. Por exemplo, uma pipeta volumétrica pode ter marcado $\pm 0,02$ mL. Tal significa que 0,02 mL é a incerteza associada a cada medida feita com essa pipeta. Se medirmos 10 mL, então o valor de facto medido estará situado entre $(10,00 - 0,02)$ mL e $(10,00 + 0,02)$ mL e o respetivo volume representa-se:

$$(10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$$

Nos instrumentos digitais a incerteza é igual ao menor valor que o instrumento pode marcar. Por exemplo, numa balança analítica, leu-se o valor:

1,4560 g \rightarrow o registo deste valor deve fazer-se com uma incerteza de 0,0001 g.

A medição pode representar-se:

$$(1,4560 \pm 0,0001) \text{ g}$$

Nos instrumentos com escala em que não apareça indicação, a incerteza será igual a metade da menor divisão da escala.

Por exemplo, numa proveta sem indicação de incerteza em que o valor da menor divisão da escala seja 1 mL e a leitura seja 55,0 mL, a incerteza é 0,5 mL e podemos escrever:

$$(55,0 \pm 0,5) \text{ mL}$$

II. Incerteza associada a um conjunto de medidas

Como já se referiu, os erros aleatórios tendem a anular-se num elevado número de medições. Um dos processos utilizados para diminuir estes erros consiste em efetuar várias medições, X_1, X_2, \dots, X_n . Calcula-se a média aritmética, \bar{X} , que se designa por **média** ou **valor mais provável**:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

É possível apreciar a fidelidade de uma série de resultados, calculando o desvio de cada medida em relação à média, designado por **desvio absoluto** d_i :

$$d_i = |X_i - \bar{X}|$$

A incerteza deste conjunto de medidas é dada pelo maior dos desvios, $d_{\text{máx}}$.

III. Incerteza absoluta e incerteza relativa

Sempre que possível, a medida deve ser expressa usando uma incerteza que tenha em conta a incerteza **associada ao instrumento de medição** e a incerteza associada a um conjunto de medidas repetidas da mesma grandeza. Chama-se, neste caso, **incerteza absoluta**.

Considera-se a **incerteza absoluta** como a maior entre a incerteza do instrumento de medição e a incerteza do conjunto de medidas.

Neste caso, podemos exprimir a medida pela média, \bar{X} , e pela incerteza absoluta, ΔX .

$$X = \bar{X} \pm \Delta X$$

Também se calcula a **incerteza relativa**, isto é, a incerteza expressa em percentagem:

$$\Delta X, \% = \frac{|\Delta X|}{\bar{X}} \times 100$$

Questão



Para determinar a concentração de uma solução, um aluno realizou três ensaios para medir o volume de uma amostra da solução. Utilizou uma pipeta graduada, que tinha a marcação $\pm 0,05$ mL. Mediu os seguintes valores:

Ensaio 1: 8,45 mL

Ensaio 2: 8,41 mL

Ensaio 3: 8,44 mL

Indica o modo como o aluno deve apresentar o resultado da medição do volume, tendo em conta a incerteza do conjunto de medidas, a incerteza do aparelho de medida e a incerteza absoluta.

Resposta: É necessário calcular a média: $\bar{V} = \frac{8,45+8,41+8,44}{3} = 8,43$ mL e os desvios:

Ensaio	Volume V / mL	d_i / mL	$d_{\text{máx}}$ / mL
1	8,45	$ 8,45 - 8,43 = 0,02$	0,02
2	8,41	$ 8,41 - 8,43 = 0,02$	
3	8,44	$ 8,44 - 8,43 = 0,01$	

A incerteza do conjunto de medidas é o maior dos desvios, isto é, 0,02 mL.

A incerteza do aparelho de medida é 0,05 mL.

A incerteza absoluta será a maior, entre a incerteza do instrumento de medição: 0,05 mL, e a incerteza do conjunto de medidas: 0,02 mL.

Então, neste caso, o valor medido estará entre 8,38 (8,43 - 0,05) mL e 8,48 (8,43 + 0,05) mL, ou seja, é função da média e da incerteza absoluta: $V = (8,43 \pm 0,05)$ mL

1.1.6 Algarismos significativos

Indicar no valor da medição efetuada o número de **algarismos significativos** é um processo de informar da incerteza associada a uma medição. Para o conseguir são necessárias leituras na escala do instrumento utilizado, o que determina o número de dígitos que devem figurar no resultado da medição.

Põe-se a questão: quais são os dígitos com significado no resultado de uma medição, ou seja, quais os algarismos que são significativos? Por exemplo, como expressar o comprimento indicado pela ponta do alfinete da figura 4?



Figura 4 — Medição com uma régua graduada em centímetros.

Analisando a figura, vê-se que a ponta do alfinete está situada entre a divisão 81 e a divisão 82. A escala permite a leitura direta dos dois números 81 e 82; diz-se que cada um destes tem dois algarismos **significativos**, porque são **exatos** e correspondem a divisões que estão marcadas na escala. Contudo, o comprimento excede 81 cm e

não alcança 82 cm, pelo que pode acrescentar-se um terceiro algarismo que se pode atribuir por **estimativa**. Este também é significativo porque ainda está de acordo com a escala, mas é **não exato** (é **duvidoso**) porque traduz uma fração da menor divisão da escala. Leituras possíveis para dois observadores diferentes são, por exemplo:



Estes números são ambos aceitáveis para indicar o valor medido, mas o número 81,65 não seria aceitável, já que o algarismo 5 não teria qualquer significado.

I. Regras para contagem de algarismos significativos

- Qualquer algarismo diferente de zero é significativo.

Exemplo: **379** → **três** algarismos significativos.

- Zeros entre algarismos diferentes de zero são significativos.

Exemplo: **406** → **três** algarismos significativos.

- Zeros à esquerda do primeiro algarismo diferente de zero não são significativos.

Exemplos: **0,00017** → **dois** algarismos significativos; **0,00350** → **três** algarismos significativos.

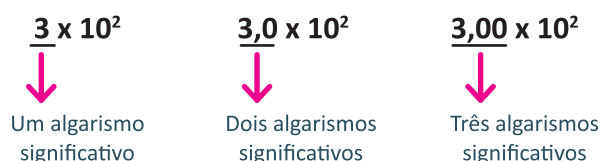
- Para números superiores a 1, os zeros à direita da vírgula são significativos.

Exemplo: 2,000 → **quatro** algarismos significativos.

- Para números inteiros, os zeros podem ou não ser significativos.

Exemplo: 300 → é ambíguo, já que poderá ter um, dois ou três algarismos significativos.

Para evitar esta ambiguidade, deve usar-se a notação científica.



O uso da notação científica é imprescindível em conversão de unidades, para garantir que o número de algarismos significativos se mantém.

Questão



Qual o número de algarismos significativos das seguintes medidas?

a) 0,0056 g

b) 10,2 °C

c) $5,600 \times 10^{-4}$ g

d) 1,2300 g/cm³

Resposta: a) dois; b) três; c) quatro; d) cinco.

As medidas podem ser necessárias para fazer cálculos, o que implica saber operar com elas.

II. Regras para operações com algarismos significativos

A - Regras para arredondamentos

Deve começar-se pela escolha da casa decimal até onde se deve fazer a aproximação e proceder como se indica a seguir.

- Desprezar o algarismo seguinte, se for inferior ou igual a 5.

Exemplo 1: aproximar 1,872 às centésimas → 1,87.

Exemplo 2: aproximar 1,875 às centésimas → 1,87.

- Acrescentar uma unidade ao algarismo dessa casa decimal, se o seguinte for superior a 5.

Exemplo: aproximar 1,876 às centésimas → 1,88.

B – Operações

Adição e subtração

O número de casas decimais da soma ou da diferença é o mesmo do da parcela que tiver menor número de casas decimais.

Exemplo A: $65,432 + 1,4 = 66,832$ → arredonda-se para 66,8.

Exemplo B: $4,1784 - 1,12 = 3,0584$ → arredonda-se para 3,06.

Multiplicação e divisão

No produto final ou no cociente, o número de algarismos significativos é determinado pelo do fator que tenha menor número de algarismos significativos.

Exemplo A: $2,7 \times 3,55038 = 9,586026$ → arredonda-se para 9,6.

Exemplo B: $5,43 : 140,5 = 0,0386477$ → arredonda-se para 0,0386.

Operações em cadeia

$A \times B = C$ e $C : D = E$

Se $A = 2,56$, $B = 7,38$ e $D = 2,01$, pode seguir-se o método 1 ou o método 2.

Método 1:

$$2,56 \times 7,38 = 18,8928 \text{ (não arredondar);}$$

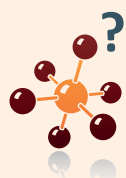
$$18,8928 : 2,01 = 9,399402985 \rightarrow \text{arredondar para } 9,40.$$

Método 2 (é o mais utilizado):

$$2,56 \times 7,38 = 18,89 \text{ (arredondar para mais um algarismo significativo);}$$

$$18,89 : 2,01 = 9,39800995 \rightarrow \text{arredondar para } 9,40.$$

Questão



Efetua as operações e indica o resultado com o número correto de algarismos significativos:

a) $4,32 + 2,1$

b) $1,4 - 0,03$

c) $4,32 \times 2,1 : 0,032$

d) $0,55 : 231,22 \times 25,00 \times 10^{-3}$

Resposta: a) 6,4

b) 1,4

c) $2,8 \times 10^2$

d) $6,0 \times 10^{-5}$

1.1.7 Controlo metrológico de massas e volumes

A **metrologia** é a área que se ocupa da medição e das suas aplicações. Compreende todos os aspetos teóricos e práticos de medições, qualquer que seja o tipo de medição e o domínio de aplicação.

A metrologia tem uma importância especial para garantir a qualidade de inúmeros produtos e serviços que estão ao dispor dos cidadãos e das empresas, particularmente em áreas ligadas a química e a biologia. Em proteção ambiental, segurança alimentar e saúde humana, por exemplo, para identificar problemas é necessário proceder a medições. A metrologia está cada vez mais presente no dia-a-dia da economia e do comércio, e é cada vez maior a confiança exigida aos instrumentos e aparelhos usados nessas áreas.

A metrologia aplica-se, por exemplo, no controlo do conteúdo de produtos pré-embalados. Neste caso, admite-se que possa existir menos de produto do que o valor que está indicado no rótulo, isto é, um **défi ce no conteúdo** do pré-embalado pode ser aceitável ou não, de acordo com critérios bem estabelecidos (Tab. 2).

Conteúdo (gramas ou mililitros)	Valores admissíveis para défi ce no conteúdo, expressos em percentagem %(m/m) ou %(V/V)
De 5 a 50	9,0
De 50 a 200	4,5
De 200 a 500	3,0
De 500 a 10 000	1,5

Tabela 2 — Valores admissíveis para os erros por defeito no conteúdo de pré-embalados, à temperatura de 20 °C.

Fazer uma só medição não basta para se saber se o déficit no conteúdo é admissível ou não. É necessário fazer vários ensaios a diferentes unidades de um mesmo lote.

Podem usar-se os seguintes critérios: a partir de um lote (mínimo de 100 unidades) selecionar aleatoriamente uma amostra de 20 unidades e fazer as medições necessárias. Se o déficit no conteúdo for superior ao admissível apenas para uma das unidades da amostra (Tab. 2), aceita-se o lote. Mas, se existirem 2 unidades na amostra com um déficit superior ao admissível, então o lote é rejeitado. Em qualquer caso, nenhum pacote individual pode ter um déficit superior ao dobro do valor do déficit admissível assinalado na tabela 2.

O controlo metrológico deve envolver o uso de equipamento de medição adequado e procedimentos corretos, como:

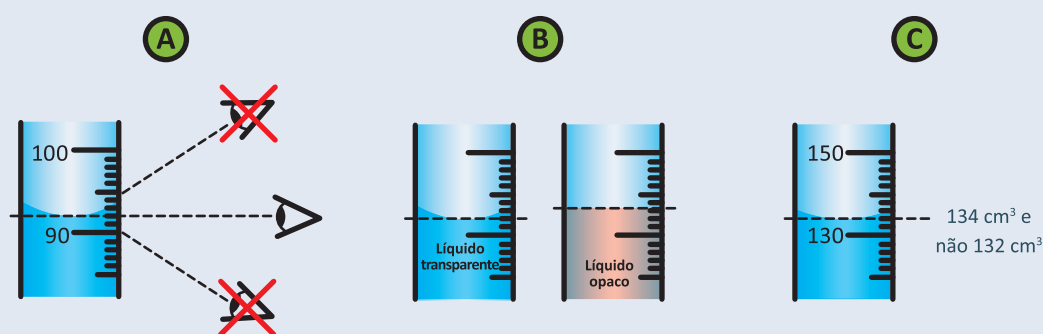
- O instrumento de medição deve estar devidamente calibrado; a calibração deve ser feita com frequência usando padrões rastreáveis, isto é, ligados por uma cadeia de comparações a um padrão reconhecido oficialmente;
- O instrumento de medição deve ter uma incerteza adequada (a incerteza na medição não deve ser superior a um quinto do valor admissível para o déficit no conteúdo do pré-embalado).

Atividade



Para medir o conteúdo de um pré-embalado proceder como se indica a seguir.

- 1 - Selecionar uma proveta que se ajuste ao volume do conteúdo do pré-embalado que se vai medir.
- 2 - Verter o conteúdo do pré-embalado para a proveta evitando perdas de líquido.
- 3 - Fazer a medição tendo o cuidado de:
 - A - Evitar erros de paralaxe;
 - B - Ler pela parte inferior do menisco (se o líquido for opaco e não o permitir, ler pela parte superior do menisco);
 - C - Fazer a estimativa do algarismo incerto a partir da menor divisão da escala.
- 4 - Medir a temperatura do líquido.



Discussão

1. Indica a medida com o respetivo intervalo de incerteza.
2. Terão existido erros sistemáticos a afetar a medição? Em caso afirmativo, identifica-os.
3. Calcula o déficit no conteúdo do pré-embalado a partir do valor indicado no rótulo e da medição feita neste trabalho. O déficit no conteúdo tem um valor admissível?
4. Compara a incerteza da medida com o déficit no volume do pré-embalado. A incerteza é menor do que um quinto do déficit no volume do pré-embalado?