

Artigo

Cálculo de Incerteza de Grandezas Obtidas por Regressão pelos Métodos de Mínimos Quadrados de Modelos Físico-Químicos Linearizados, uma Abordagem Estatística e Metroológica

de Magalhães, W. F.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (5), 1253-1277. Data de publicação na Web: 19 de Agosto de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Uncertainty Calculation of Quantities Obtained by Least Squares Regression of Linearized Physical-Chemical Models, a Statistical and Metrological Approach

Abstract: This work presents the correct way to transfer the measurement uncertainties of the controlled and dependent quantities to the final measurands obtained from the intercept and the slope of the straight line fitted through the univariate or the bivariate least square regression on a linearized form of physical-chemical models. To exemplify the procedure the rough experimental or simulated data of the Clausius-Clapeyron equation of the vapor pressure of a liquid, of the first order kinetic law, of the Arrhenius equation for the temperature dependence of the reaction rate constant, of the Michaelis-Menten equation for enzymatic catalysis and of the Stern-Volmer equation for fluorescence quenching and positronium formation inhibition equations, are treated according their linearized form to leads to straight lines graphics. From the fitted intercepts and slopes as well as from their uncertainties and covariance other physical-chemical quantities and their uncertainties are estimated using the uncertainty propagation law – UPL as well as the Monte Carlo simulations method. The basic concepts of thermodynamic, of chemical kinetic, of the univariate regression by ordinary and weighed, and finally of the bivariate least square are presented. The uncertainty machine of the NIST of the USA is used for the Monte Carlo measurand combined uncertainty estimation, and the EXCEL based software XLGENLINE of the national Physical Laboratory – NPL of UK is used for bivariate regression. Finally, a statistical, metrological and extensive discussion is done on the rough initial data and final obtained measurands, to improve the comprehension of physical-chemical concepts into the experimental results.


Keywords: Metrology; physical-chemical quantities; measurement uncertainty; Uncertainty Propagation Law – UPL; least square regression.

Resumo

Esse trabalho apresenta a forma correta de se transferir as incertezas de medição das grandezas controlada e dependente para os mensurandos finais obtidos a partir do intercepto e da inclinação de uma reta ajustada pelos métodos de mínimos quadrados univariados ou bivariados sobre as formas linearizadas de modelos físico-químicos. Para exemplificar o procedimento os dados brutos experimentais ou simulados da equação de Clausius-Clapeyron para a pressão de vapor de um líquido, da lei cinética de primeira ordem, da equação de Arrhenius para a dependência com a temperatura das constantes de velocidades das reações e das equações de Michaelis-Menten para catálise enzimática e de Stern-Volmer para a extinção de fluorescência e inibição da formação de positrônio são tratados de acordo com suas formas linearizadas para levarem a gráficos de retas. Dos interceptos e inclinações ajustados, assim como de suas incertezas e covariâncias as incertezas de outras grandezas são estimadas usando a lei de propagação de incertezas – LPI e o método de simulações de Monte Carlo. Os conceitos básicos de termodinâmica, de cinética química, da regressão univariada pelos métodos de mínimos quadrados ordinário e ponderado, e finalmente do método dos mínimos quadrados bivariados são apresentados. A calculadora de incertezas do NIST dos Estados Unidos é usada para a estimação da incerteza combinada do mensurando pelo método de Monte Carlo, e o software XLGENLINE baseado em EXCEL do Laboratório Nacional de Física – NPL do Reino Unido é usado para a regressão bivariada. Finalmente, uma discussão metroológica e estatística é realizada sobre os dados brutos iniciais e mensurandos finais obtidos, para melhorar a compreensão dos conceitos físico-químicos contidos nos resultados experimentais.

Palavras-chave: Metrologia; grandezas físico-químicas; incerteza de medição; Lei de Propagação de Incertezas – LPI; regressão de mínimos quadrados.

* Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, ICEx, CEP 87020-900, Belo Horizonte–MG, Brasil

 welmag@ufmg.br ; welmag@terra.com.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200099](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200099)

Cálculo de Incerteza de Grandezas Obtidas por Regressão pelos Métodos de Mínimos Quadrados de Modelos Físico-Químicos Linearizados, uma Abordagem Estatística e Metrológica

Wellington Ferreira de Magalhães* 

Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, ICEx, CEP 87020-900, Belo Horizonte–MG, Brasil

*welmag@ufmg.br ; welmag@terra.com.br

Recebido em 9 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 16 de Julho de 2020.

1. Introdução

- 1.1. Regressão linear pelo método dos mínimos quadrados – MMQ
- 1.2. Incerteza de medição em medições diretas e indiretas e a lei de propagação de incertezas – LPI
- 1.3. Equilíbrio de fases líquido-vapor, pressão de vapor de um líquido volátil e a equação de Clausius-Clapeyron
- 1.4. Cinética química de primeira ordem e a equação de decaimento exponencial
- 1.5. Catálise homogeneia enzimática e a equação de Michaelis-Menten
- 1.6. Extinção da luminescência, inibição da formação do Ps e a equação de Stern-Volmer

2. Parte Experimental

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Equilíbrio de fases líquido-vapor, pressão de vapor de um líquido volátil e a equação de Clausius-Clapeyron

4. Conclusão

5. Material Suplementar

1. Introdução

Em muitas disciplinas de físico-química são ministradas aulas práticas com o intuito de corroborar os conceitos estudados em aulas teóricas. Para que essa estratégia tenha sucesso, é importante que o tratamento dos dados experimentais brutos seja feito de forma estatisticamente correta e que também seja feita uma análise metrológica dos “resultados de

medições” [VIM §2.9]¹, levando em consideração as “incertezas de medição”¹⁻³ [VIM §2.26]¹ do “procedimento de medição” [VIM §2.6],¹ quando da comparação desse resultado com “valores de referências” [VIM §5.18]¹ das “grandezas” [VIM §1.1]¹ medidas. Para esse efeito é necessário que as incertezas das grandezas medidas experimentalmente sejam transferidas para as grandezas finais de interesse estimadas, os chamados “mensurandos” [VIM §2.3],¹ utilizando a lei de propagação de incertezas – LPI conforme

recomendado pelo Escritório Internacional de pesos e medidas (*Bureau International des Poids et Mesures* – BIPM) em seu Guia para a Expressão da Incerteza de Medição² (Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM), assim como pela EURACHEM/CITAC em seu documento Quantificando a Incerteza de Medição Analítica³ (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – QUAM). É internacionalmente reconhecido que o “resultado de medição” [VIM §2.9],¹ não está completo se lhe faltar uma declaração de sua incerteza [GUM §3.1.1].² Ela é condição necessária para o estabelecimento da “rastreadibilidade metrológica” [VIM §2.41]¹ e da “compatibilidade metrológica do resultado de medição” [VIM §2.47],¹ permitindo a análise de sua conformidade a especificações ou normas, a valores de referência ou teóricos e conferindo-lhe confiabilidade e reconhecimento. Um dos objetivos desse trabalho é dar um enfoque metrológico às discussões nele contidas, por isso adotaremos preferencialmente as definições apresentadas no vocabulário internacional de metrologia – VIM, indicando as seções desse documento em que aparecem.

Quatro experimentos costumam ser realizados nas aulas práticas de físico-química, o primeiro no contexto da termodinâmica é aquele da medição das pressões de vapor de equilíbrio de um líquido volátil em diferentes temperaturas.^{4,5} Os outros três experimentos estão no contexto da cinética química, a saber: a determinação da constante de velocidade de uma reação de cinética de primeira ordem,^{4,5} a determinação da constante de Michaelis (K_M), da velocidade máxima ($v_{m\acute{a}x}$) e da eficiência catalítica (η) de uma enzima em uma reação de catálise enzimática homogeneia usando o gráfico de Lineweaver-Burk,⁶ e a determinação da constante de velocidade de extinção (*quenching*) (k_Q) ou da constante de supressão da intensidade de fluorescência usando o gráfico de Stern-Volmer.⁶ Todos eles envolvem modelos matemáticos físico-químicos não lineares nos parâmetros que os caracterizam, mas que podem ser linearizados por meio de mudanças de variáveis, resultando no simples modelo linear nos parâmetros a ajustar de uma reta ou função afim. Os parâmetros desses modelos, as inclinações e os interceptos são então ajustados usando o método dos mínimos quadrados (MMQ), e as incertezas e covariâncias desses parâmetros usadas para calcular as incertezas das grandezas

físico-químicas deles obtidas.

1.1. Regressão linear pelo método dos mínimos quadrados – MMQ

No laboratório é comum realizarmos experimentos que têm como resultados duas sequências de valores de grandezas (“valor duma grandeza” [VIM §1.19]¹) formando os vetores colunas X e Y que constituem pares de dados (dados pareados), em princípio, funcionalmente relacionados entre si, aos quais estão associados incertezas de medição $u(x_i)$ e $u(y_i)$, formando os vetores colunas U_x e U_y :

$$\begin{aligned} Y^t &= [y_1 \quad y_2 \quad y_3 \cdots y_n] \text{ e} \\ U_y^t &= [u(y_1) \quad u(y_2) \quad u(y_3) \cdots u(y_n)] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} X^t &= [x_1 \quad x_2 \quad x_3 \cdots x_n] \text{ e} \\ U_x^t &= [u(x_1) \quad u(x_2) \quad u(x_3) \cdots u(x_n)] \end{aligned} \quad (2)$$

O sobrescrito t indica transposição de um vetor ou matriz. A primeira coisa que fazemos nesses casos para tentar interpretar esses dados é confeccionar um gráfico de dispersão no qual uma das grandezas y é considerada dependente da outra x . A grandeza y representada no eixo das ordenadas é chamada de variável (grandeza) dependente, ou variável resposta, ou de saída (*output*), resposta instrumental, sinal, enquanto a grandeza x representada no eixo das abscissas é denominada variável (grandeza) independente, ou variável regressora ou preditora, ou explicativa, ou de entrada (*input*), ou controlada. É recomendável que a grandeza x seja aquela sobre a qual temos o maior controle experimental, o que em geral implica em menor incerteza de medição. As vantagens dessa prática ficarão evidentes nessa seção. Em seguida tentamos encontrar através de ajustes matemático-estatísticos qual a função (modelo) que melhor correlaciona a dependência funcional entre as duas grandezas. Esse modelo pode ser um modelo teórico, como serão os casos que trataremos nesse trabalho, modelos (funções) esses que resultam da termodinâmica ou da cinética química. Por outro lado, esse modelo pode ser *ad hoc*, escolhido apenas para representar com adequada “exatidão” [VIM §2.13],¹ os dados experimentais, e nesse caso é dito um modelo empírico.

Os chamados métodos de mínimos quadrados

(MMQ) são de longe a técnica estatística mais utilizada para ajustar diferentes funções a esses conjuntos de pares de dados experimentais, estimando os parâmetros do modelo matemático subjacente. Podemos inicialmente subdividir os MMQ em dois tipos. Os MMQ univariados (MMQUV) no qual consideramos que somente a grandeza y apresenta incerteza de medição, enquanto a grandeza x é conhecida exatamente (incerteza nula) ou pelo menos podemos desprezar suas incertezas, $u(x_i)$, relativamente às incertezas da grandeza y , $u(y_i)$, e os MMQ bivariados (MMQBV) em que há incertezas de medições nas duas variáveis, ou em ambos os eixos (*error in both axes or variables*). A priori, como os valores tanto da grandeza x como da grandeza y foram obtidos de medições, a cada valor x_i está associada uma incerteza de medição $u(x_i)$, formando um vetor U_x . Analogamente, a cada valor y_i está associada uma incerteza de medição $u(y_i)$, formando um vetor U_y . Infelizmente, é comum que nas aulas práticas de física e de química não se dê a necessária ênfase a estas incertezas, tratando implicitamente os valores medidos como se tivessem incertezas nulas, embora isso não seja explicitamente declarado. Esse comportamento distancia o estudante da realidade metrológica em que está inserido. Os princípios estatísticos dos MMQ estão bem apresentados em vasta bibliografia estatística,^{7-32(a),(b)} e também resumidamente em livros textos de química analítica.²⁶⁻²⁸ Uma série de artigos de Asuero *et al.*³² entre 2004 e 2011 no periódico *Critical Review on Analytical Chemistry* enfoca os conceitos estatísticos dos MMQ no contexto de suas aplicações em química.

Vale lembrar que a palavra erro tem significados bem distintos em metrologia e em estatística, o que em geral leva a confusões de interpretação nos leitores desses dois tipos de textos. Em estatística, a palavra erro está associada à variação aleatória de uma variável em torno de seu valor médio, *i.e.*, ao comportamento estocástico, estatístico da variável. Já em metrologia, a palavra “erro”, e mais corretamente “erro de medição” [VIM §2.16],¹ sem adjetivos, é definida como a “diferença entre o “valor medido duma grandeza” [VIM §2.10]¹ e o “valor de referência” [VIM §5.18]¹ (às vezes chamado de “valor verdadeiro” [VIM §2.11],¹ se é que isso existe) de uma grandeza”. O erro de medição tem dois componentes o “erro sistemático” [VIM §2.17]¹ é a parte constante ou previsível do erro, e o “erro aleatório” [VIM

§2.19].¹ a parte variável, estocástica do erro. Assim, quando nós experimentadores lemos a palavra erro em um texto estatístico devemos interpretá-la como erro aleatório.

1.1.1. Os métodos de mínimos quadrados univariados – MMQUV

Dentre os MMQUV o mais conhecido é o MMQ ordinário (MMQO) em inglês *ordinary least squares* (OLS).^{7-13,17-22,25-32} Nele é considerado que todos os valores da grandeza x têm incerteza nula, ou pelo menos desprezível, enquanto todos os valores da grandeza y apresentam a mesma incerteza, essa última é a chamada condição de homoscedasticidade, a qual é condicionante para o uso do MMQO. Caso as incertezas de y sejam variáveis, então não se deve usar o MMQO e nesse caso é usado, ainda dentro do MMQUV, o MMQ ponderado (MMQP) em inglês *weighted least squares* (WLS). Em ambos os MMQO e o MMQP as estimativas das incertezas e covariâncias dos parâmetros ajustados podem ou não fazer uso do desvio padrão residual (s_{res}). No segundo caso é assumido que as incertezas dos valores de y são exatas e conhecidas, ou seja, são desvios padrão populacionais, assim temos o MMQO e o MMQP absolutos (MMQOA e MMQPA, respectivamente). No primeiro caso assume-se que as incertezas dos valores de y são desconhecidas, mas se conhece, a menos de um fator de escala constante, a proporção entre os valores de quaisquer pares de incertezas (desvios padrão populacionais) entre dois valores de y não pertencentes ao mesmo valor de x , resultando no MMQO e no MMQP relativos (MMQOR e MMQPR, respectivamente).

O MMQUV só tem solução analítica para os estimadores dos parâmetros ajustados (p_i) nos casos de modelos lineares nesses parâmetros, que é o caso do modelo de um polinômio de grau g (equação 3) na variável controlada x :

$$y = p_0 + p_1x + p_2x^2 + \dots + p_gx^g + e = \sum_{i=0}^g p_i x^i + e = P^t F + E, \quad i = 1, 2, 3, \dots, g \quad (3)$$

Onde, E é o vetor coluna dos erros (resíduos) aleatórios e da variável y , P^t é o vetor coluna transposto dos parâmetros p_i a ajustar enquanto F é o vetor coluna das funções potência da variável x :

$$P^t = [p_0 \quad p_1 \quad p_2 \cdots p_g] \quad (4)$$

$$F^t = [x^0 \quad x^1 \quad x^2 \cdots x^g] \quad (5)$$

Outros modelos lineares nos parâmetros ajustados, além dos polinômios, também podem ser ajustados substituindo as funções potências de x no vetor F por outras funções apenas de x tais como no modelo $y = p_0 + p_1 \ln(x) + p_2 \sin(\pi x^2) + p_3 \exp(1/x) + p_4 x^{-3} + \dots$

Os MMQUV se baseiam em minimizar a soma dos quadrados ($SQ_{\text{res}} = \chi^2$) dos resíduos ponderados pelo peso w_i entre o valor experimental y_i da variável dependente e o valor calculado ou estimado pelo modelo ajustado, $y_{i,\text{calc}} = \hat{y}_i$ conforme a equação 6:

$$SQ_{\text{res}} = \chi^2 = R_y^t V_y^{-1} R_y = \sum_{i=1}^n w_i R_i^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{u^2(y_i)} \quad (6)$$

Onde, R_y é o vetor coluna (equação 7) dos n resíduos, $y_i - y_{i,\text{calc}}$ em cada um dos n valores x_i da variável controlada x que constitui vetor X da variável controlada, n é o número de valores medidos dos pares (x_i, y_i) , incluindo repetições de y para o mesmo valor de x .

$$R_y^t = [Y - \hat{Y}]^t = \quad (7)$$

Onde, \hat{y} é o vetor coluna (equação 8) dos n valores calculados \hat{y}_i ou $y_{i,\text{calc}}$ (incluindo replicações de y para mesmo x) da variável dependente, conforme o modelo que se deseja ajustar:

$$\hat{Y}^t = [\hat{y}_1 \quad \hat{y}_2 \quad \hat{y}_3 \cdots \hat{y}_n] \quad (8)$$

V_y é a matriz positivo definida (V_y não pode ser positivo semidefinida) das variâncias, $u^2(y_i)$, e covariâncias, $u(y_i, y_j) = \text{cov}(y_i, y_j)$, da variável dependente y (equação 9)

$$V_y = \begin{bmatrix} u^2(y_1) & u(y_1, y_2) & u(y_1, y_3) & \cdots & u(y_1, y_n) \\ u^2(y_2, y_1) & u^2(y_2) & u(y_2, y_3) & \cdots & u(y_2, y_n) \\ u^2(y_3, y_1) & u(y_3, y_2) & u^2(y_3) & \cdots & u(y_3, y_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ u^2(y_n, y_1) & u(y_n, y_2) & u(y_n, y_3) & \cdots & u^2(y_n) \end{bmatrix} \quad (9)$$

As duas últimas formas da equação 6 são o caso particular da primeira forma quando a matriz V_y é diagonal, *i.e.*, todas as covariâncias entre os pares y_i, y_j de medições são nulas, $\text{cov}(y_i, y_j) = 0$, e constitui o MMQP com pesos $w_i = 1/u^2(y_i)$ ou $w_i = k/u^2(y_i)$.

Para nos aproximarmos mais do discurso metrológico usaremos, como acima e em muitos pontos ao longo desse trabalho, o símbolo u , internacionalmente adotado para incerteza-padrão, no lugar do símbolo s normalmente usado na estatística para desvio padrão. Essencialmente esses dois conceitos são o mesmo conceito e uma incerteza-padrão é uma estimativa de um desvio padrão populacional ou um desvio padrão amostral (ver a nota 2 da §2.66 do VIM,¹ e no GUM² a §2.2.1, as notas 1 e 2 da §2.2.3, a §2.3.1, a nota 1 da §3.2.2, as §3.3.4, §3.3.5, §3.3.6, §4.1.5, §4.2.3, §4.2.4, a nota única da §4.2.8, a §5.1.2). A solução geral do MMQUV para os estimadores dos parâmetros ajustados, na sua forma matricial, é dada pela equação 10:^{10,11,24,29,31}

$$P = (D^t V_y^{-1} D)^{-1} D^t V_y^{-1} Y \quad (10)$$

Onde, D é a matriz planejamento (*design*) de dimensão $n \times g + 1$, que para o caso do polinômio tem a forma:

$$D = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \cdots & x_1^g \\ 1 & x_2 & x_2^2 & \cdots & x_2^g \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 & \cdots & x_n^g \end{bmatrix} \quad (11)$$

A equação 10 é um estimador de Gauss-Markov chamado de estimador (EMMQG) do método de mínimos quadrados generalizado (MMQG) (*generalized least squares estimator* – GLSE) e é o melhor, no sentido de menor variância (incerteza), estimador linear não tendencioso (*best linear unbiased estimator* – BLUE).^{20,29} O produto matricial como aquele que aparece na primeira forma da equação 6 e no parêntese da equação 10 é chamado de forma quadrática e é muito comum em estatística. Ele aparecerá novamente no cálculo da incerteza de medição pela lei de propagação de incertezas – LPI na seção 1.2 e da covariância entre funções pela lei de propagação de covariâncias – LPC na seção 3.5S no material suplementar MS1. Na equação 6 seu resultado é um escalar (um número) e na equação 10 uma matriz quadrada. A equação 10 é solução do MMQUV até mesmo quando há covariâncias não nulas entre os valores da variável dependente, ela é chamada em alguns textos estatísticos de “método dos mínimos quadrados generalizado) (*generalised least squares* – GLS).^{10,17,20,29}

Um engano comum quando se usa os MMQ é condicionar que os erros aleatórios e das grandezas

medidas (equação 3) têm de obedecer a função densidade de probabilidade (FDP) normal. A equação 10 é um BLUE independentemente da observância dessa hipótese. No entanto, para se fazer alguns dos teste de hipóteses paramétrico mais comuns sobre os parâmetros ajustado é necessário que os dados obedeçam a FDP normal ou Gaussiana multivariada (ver página 136 em Drapper,¹⁰ páginas 125, 127 em Hamilton,¹¹ página 22 e 47 em Montgomery, Peck e Vining,²⁰ páginas 26-27 em Kariya e Kurata,²⁹). Pode-se mostrar, no entanto,^{3,11} que caso a FDP normal seja obedecida pela variabilidade da variável y , o estimador de MMQ é também um estimador de máxima verossimilhança (*maximum likelihood*) ou máxima probabilidade. As exigências ou hipóteses de trabalho básicas do MMQ são: *i-* que os erros (resíduos) e (equação 3) sejam aleatórios de média (valor esperado E) zero: $E(e) = 0$, *ii-* que suas variâncias (logo incertezas) sejam finitas: $\text{var}(e_i) = \text{var}(y_i) = s^2(y_i) = u^2(y_i) > 0$ e *iii-* que haja a independência estatística entre x e y , logo $\text{cov}(x, y) = 0$ (pode haver dependência estatística entre y_i e y_j , $\text{cov}(y_i, y_j) \neq 0$, quando a matriz V_y da equação 9 é não diagonal).

As formas abertas da equação 10 para o intercepto a (equação 12a) e a inclinação b (equação 13a) de uma reta (polinômio de primeiro grau), suas incertezas-padrão (equação 14a e equação 15a) e covariância $\text{cov}(a, b)$ (equação 16a) ou correlação $r(a, b)$ (equação 17a) no contexto do MMQPA para o qual todas as covariâncias são nulas, $\text{cov}(y_i, y_j) = 0$, logo V_y é diagonal, são:

$$a = p_0 = \bar{y}_w - b\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)}} - b \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{u^2(y_i)} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}\right)^2} \quad (12a)$$

$$b = p_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{u^2(y_i)} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}\right)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \{(x_i - \bar{x}_w)(y_i - \bar{y}_w)\}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} (x_i - \bar{x}_w)^2} \quad (13a)$$

$$u(a) = u(p_0) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}\right)^2}}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} (x_i - \bar{x}_w)^2}}} \quad (14a)$$

$$u(b) = u(p_1) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}\right)^2}}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} (x_i - \bar{x}_w)^2}}} \quad (15a)$$

$$\text{cov}(a, b) = u(a, b) = - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}\right)^2} \quad (16a)$$

$$r(a, b) = \frac{u(a, b)}{u(a)u(b)} = - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u^2(y_i)}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(y_i)} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{u^2(y_i)}}} \quad (17a)$$

Na equação 12a as barras sobre x e y indicam valor médio e o subscrito w indica ponderado (*weighted*). Assim, ela mostra que a reta ajustada passa pelo baricentro ou centro de massa dos dados experimentais de coordenadas (\bar{x}_w, \bar{y}_w) . Também fica evidenciado que cada um dos n pontos experimentais de coordenadas (x_i, y_i) são ponderados no ajuste pelos pesos w_i iguais ao inverso da variância, $u^2(y_i) = s^2(y_i) = \text{var}(y_i)$, da variável dependente y no ponto considerado, *i.e.* $w_i = 1/u^2(y_i)$. O denominador comum da equação 13a até a equação 16a é o determinante da matriz quadrada 2×2 simétrica formada pelos quatro primeiros elementos da matriz da forma quadrática $D^t V_y^{-1} D$ de dimensões $n_p \times n_p$, onde $n_p = g+1$ é o número de parâmetros a ajustar no polinômio de grau g , no caso da reta $n_p = 2$. A forma quadrática $D^t V_y^{-1} D$ é chamada de matriz das equações normais, ou matriz Hessiana (H),³³ ou matriz das concavidades (curvaturas),⁸ ou matriz das derivadas segundas parciais de SQ_{res} : $\partial^2 SQ_{\text{res}} / (\partial p_i \partial p_j)$. Onde, SQ_{res} é a soma ponderada de resíduos quadrados $SQ_{\text{res}} = \sum (y_i - y_{i \text{ calc}})^2 / u^2(y_i)$ da equação 6, que é minimizada nos MMQ. Nos MMQ absolutos (MMQA) o inverso da matriz Hessiana é também a matriz V_p das variâncias e covariâncias dos parâmetros ajustados, mostrada na equação 18, isso porque quanto maior a concavidade da hypersuperfície de SQ_{res} , uma função dos parâmetros a ajustar, na direção de um dado parâmetro p_i , mais bem localizado está

o seu mínimo naquela direção, e menor será a incerteza daquele parâmetro.

$$V_p = u(p_i, p_j) = (D^t V_y^{-1} D)^{-1} = H^{-1} = \begin{bmatrix} u^2(p_0) & u(p_0, p_1) & u(p_0, p_2) & \dots & u(p_0, p_{n_p}) \\ u(p_1, p_0) & u^2(p_1) & u(p_1, p_2) & \dots & u(p_1, p_{n_p}) \\ u(p_2, p_0) & u(p_2, p_1) & u^2(p_2) & \dots & u(p_2, p_{n_p}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u(p_{n_p}, p_0) & u(p_{n_p}, p_1) & u(p_{n_p}, p_2) & \dots & u^2(p_{n_p}) \end{bmatrix} \quad (18)$$

A equação 14a e a equação 15a são justamente a raiz quadrada dos elementos da diagonal principal da matriz V_p 2x2 (equação 18) para o ajuste de uma reta, ou seja, as raízes quadradas das variâncias do intercepto e da inclinação da reta. Já a equação 16a é o elemento da diagonal secundária da matriz V_p 2x2 para o ajuste de uma reta, ou seja, a covariância entre o intercepto e a inclinação: $cov(a, b) = u(a, b) = cov(b, a) = u(b, a) = u(p_0, p_1) = u(p_1, p_0)$.

A estatística denominada de desvio padrão residual do ajuste ($s_{res} = s_{y/x}$) pode ser calculada para qualquer ajuste de MMQ e é definida pela equação 19a:

$$s_{res} = \sqrt{\frac{SQ_{res}}{v}} = \sqrt{\frac{\chi^2}{v}} = \sqrt{\frac{R^t V_y^{-1} R}{v}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i R_i^2}{v}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n u^2(y_i)}} \quad (19a)$$

Onde v é o grau de liberdade do ajuste, igual à diferença entre o número de pontos ajustados pelo número de parâmetros no modelo ajustado:

$$v = n - n_p \quad (20)$$

Para se usar o MMQO as incertezas de todos os valores medidos da variável dependente devem ser estatisticamente iguais a um valor constante: $u(y_i) = u_y$, incluindo $u_y = 1$ (homoscedasticidade, todos os elementos do vetor U_y são iguais a u_y). Isso é equivalente a dizer que todos os pontos têm o mesmo peso w_i e que todas as covariâncias $u(y_i, y_j)$ são nulas, logo a matriz V_y é diagonal, incluindo a matriz identidade. Os dados de y são ditos homoscedásticos ou que a condição de homoscedasticidade é obedecida.

O MMQO absoluto (MMQOA). Se conhecemos o valor exato de u_y , a incerteza comum a todos os y_i , ou podemos supor que dispomos de uma boa estimativa do seu valor, então o ajuste de MMQOA é feito usando esse valor na equação 12a à equação 18. Isso mostra que o MMQO é um caso particular do MMQP que por sua vez é um caso particular do MMQG.

O MMQO relativo (MMQOR). Quando não conhecemos u_y podemos estimá-lo a partir dos próprios dados que estão sendo ajustados, usando o desvio padrão residual do ajuste s_{res} . Para isso fazemos $u(y_i) = u_y = w_i = 1$ na equação 12a à equação 16a e na equação 19a e também multiplicamos por $u(y_i) = u_y = s_{res}$ na equação 14a, na equação 15a e por $(s_{res})^2$ na equação 16a, que então assumem suas formas mais divulgadas (as vezes usando outras formas análogas ou outra notação para as somatórias) nos livros de estatística, de física e de química:^{7,9,10,17-22,25-32b}

$$a = p_0 = \bar{y} - b\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - b \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (12b)$$

$$b = p_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (13b)$$

$$u(a) = u(p_0) = s_{res} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} = s_{res} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (14b)$$

$$u(b) = u(p_1) = s_{res} \sqrt{\frac{n}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} = s_{res} \sqrt{\frac{n}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (15b)$$

$$cov(a, b) = u(a, b) = -\frac{s_{res}^2 \sum_{i=1}^n x_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (16b)$$

$$r(a, b) = \frac{u(a, b)}{u(a)u(b)} = -\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2}} \quad (17b)$$

$$s_{res} = \sqrt{\frac{R^t I R}{v}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n R_i^2}{v}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{v}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{v}} \quad (19b)$$

Nessas equações as médias \bar{x} de \bar{y} e de \bar{y} são agora simples médias aritméticas e formam

as coordenadas do chamado centroide (\bar{x}, \bar{y}) . Obtidos os valores do intercepto e da inclinação, respectivamente na equação 12b e na equação 13b, eles são usados na equação 19b para obter o desvio padrão residual do ajuste, que nesse caso assume a forma não ponderada. Finalmente o valor de s_{res} calculado na equação 19b, que estima a incerteza-padrão (desvio padrão) comum u_y de todos os y_i , é usado na equação 14b, na equação 15b e equação 16b obtendo-se as incertezas e a covariância do intercepto e da inclinação de MMQOR. O MMQOR é particularmente útil quando não se tem medições replicadas de y para o mesmo valor de x , e não se tem outra informação para uma boa estimativa da incerteza comum u_y .

Os valores dos parâmetros ajustados pelo MMQOA e pelo MMQOR são idênticos, mas suas incertezas e covariâncias são diferentes, pois, nos ajustes relativos, a variabilidade em torno do modelo ajustado é incorporada nas incertezas e covariâncias dos parâmetros ajustados. Dessa forma, se o modelo ajustado tiver mais parâmetros a ajustar que o necessário (exemplo, ajustar um polinômio de segundo grau em dados que se alinham adequadamente em torno de uma reta) ocorrerá o sobre ajuste (*overfitting*), tornando s_{res} , e conseqüentemente as incertezas e covariâncias de MMQOR, demasiadamente pequenas. O contrário, o sub ajuste (*underfitting*), também pode ocorrer, quando por exemplo ajustamos uma reta a dados nitidamente curvos, levando a altos valores de s_{res} e das incertezas e covariâncias de MMQOR (esses problemas também podem ocorrer com o MMQPR).

Se os dados y_i são heteroscedásticos e ainda assim se realiza o ajuste de MMQOR sobre eles, a incerteza dos parâmetros ajustados é calculada supondo que todos os valores de y_i têm uma única incerteza e igual ao desvio padrão residual. Se a heteroscedasticidade é pequena, *i.e.*, a diferença entre a maior e menor incerteza $u(y_i)$ é de alguns porcentos, esse ajuste pode ser adequado ao propósito de uso específico para o qual foi realizado, embora o MMQPR deveria ter sido usado. Não faz sentido um ajuste de MMQOA para dados de y_i heteroscedásticos pois não existe uma incerteza u_y comum a todos os pontos para se calcular as incertezas dos parâmetros ajustados. Como as nossas planilhas no material suplementar MS2 apresentam os valores das grandezas físico-químicas obtidas dos parâmetros ajustados

intercepto e inclinação, assim como das incertezas dessas grandezas físico-químicas tanto para o MMQOR como para o MMQOA, e como os dados de entrada, no presente trabalho as variáveis linearizadas, são todos heteroscedásticos, as incertezas dessas grandezas físico-químicas obtidas dos parâmetros ajustados de MMQOA foram calculadas em cada caso, conforme nossa avaliação subjetiva de adequação ao propósito de uso, usando ou a incerteza $u(y_i)$ de maior valor, ou a incerteza $u(y_1)$ do ponto mais próximo do intercepto, ou a incerteza $u(y_n)$ do último ponto da reta ajustada, aquele para o maior valor de x . Essas escolhas são declaradas nas notas presentes nas células onde essas incertezas são calculadas para o MMQOA nas planilhas EXCEL do material suplementar MS2.

O MMQP absoluto (MMQPA). Se as incertezas da variável dependente variam ao longo dos dados, mas são exatamente conhecidas ou bem estimadas, e se todas as covariâncias entre pares dessa variável são nulas, então a matriz V_y é diagonal com diferentes (estatisticamente falando) valores em sua diagonal principal. Isso significa que os pontos têm diferentes precisões na variável y , assim é razoável considerar que a função ajustada deva preferencialmente passar mais próximo dos pontos de maior “precisão de medição” [VIM §2.15]¹, menor incerteza de y . Para considerar essa informação no MMQP os pesos para cada ponto não são mais iguais a uma constante, como ocorre no MMQO, e para o caso particular do MMQPA esses pesos são iguais ao inverso da variância da variável y em cada ponto $w_i = 1/u^2(y_i)$, que são justamente os elementos da diagonal da matriz V_y^{-1} no MMQPA (visto que o inverso de uma matriz diagonal é a matriz dos inversos dos elementos da matriz original). Ou seja, a matriz V_y é diagonal contendo apenas as variâncias $u^2(y_i)$. As equações da equação 12a até a equação 16a são a solução aberta e particular da equação 10 para a reta no contexto do MMQPA. O material suplementar MS2 apresenta em todas suas abas planilha eletrônica em EXCEL entre as colunas AJ a AX para realizar os cálculos do MMQPA e MMQPR usando essas equações.

O MMQP relativo (MMQPR). Assim como no caso do MMQOR, se nosso conhecimento dos valores das incertezas padrão do vetor U_y é limitado, também podemos usar a dispersão dos pontos ao redor do modelo ajustado para estimar o desvio padrão residual ponderado s_{res}

(equação 19a), que é o desvio padrão (incerteza padrão) do ponto de peso unitário,¹¹ ponto esse que raramente é medido experimentalmente e frequentemente está localizado longe da faixa dos valores medidos. A matriz Hessiana H , que no MMQPA já era a matriz das variâncias e covariâncias dos parâmetros ajustados V_y , agora no MMQPR apenas quantifica as proporções relativas entre essas variâncias e covariâncias. Então para finalmente se obter a V_y do MMQPR multiplicasse a Matriz Hessiana da equação 12a pelo quadrado de s_{res} ponderado dado pela equação 19a (lembrar que no MMQOR o s_{res} dado pela mesma equação 19a não era ponderado, pois todas as variâncias $u^2(y_i)$ e pesos w_i eram unitários). No caso particular da reta para se calcular as incertezas-padrão do intercepto e da inclinação usa-se novamente as equações abertas da equação 14a e da equação 15a multiplicando-as por s_{res} ponderado e para a covariância entre esses parâmetros multiplica-se a equação 16a pelo quadrado de s_{res} ponderado, ou seja pela variância residual ponderada (ver planilhas EXCEL de MMQP entre as colunas AJ a AX no material suplementar MS2).

As mesmas observações acima sobre as semelhanças e diferenças nos parâmetros ajustados entre o MMQOA e o MMQOR são também válidas par o MMQPA e o MMQPR.

O MMQPA e o MMQPR com pesos normalizados (MMQPAN e MMQPRN). Os MMQP absoluto e relativos podem ser realizados com ou sem a normalização dos pesos w_i . A normalização dos pesos não altera os valores dos parâmetros ajustados nem tão pouco suas incertezas e covariâncias, mas aumenta o número de operações nos cálculos. O objetivo da normalização dos pesos é evitar o mal condicionamento da matriz V_y , que quando ocorre de possuir muitos de seus elementos com valores muitíssimo próximos de zero ou muitíssimo altos torna V_y de difícil inversão, tendendo a se tornar singular. São possíveis várias formas de normalização na forma geral:

$$w_{iN} = k \times w_i = \frac{k}{u^2(y_i)} \quad (21)$$

Essa normalização é equivalente a multiplicar a inversa da matriz V_y pela constante k . A normalização mais frequentemente usada é aquela que torna a soma dos pesos igual à n :^{18,19}

$$w_{iN} = \frac{nw_i}{\sum u^{-2}(y_i)} = \frac{nu^{-2}(y_i)}{\sum u^{-2}(y_i)} \Rightarrow k = \frac{n}{\sum u^{-2}(y_i)} \quad (22)$$

Uma infinidade de outras normalizações é possível para os pesos, três exemplos que podem ser interessantes é usar como valor de k a maior, u^2_{max} , ou a menor, u^2_{min} , variância dos pontos experimentais ou a médias de suas variâncias, u^2_m . No primeiro caso o menor peso será 1, no segundo o maior peso será 1 e no último os pesos estarão ao redor de 1.

Cuidado especial deve ser tomado no MMQPAN pois nesse caso o inverso da matriz H já fornece as incertezas-padrão e covariâncias dos parâmetros ajustados, que foram reduzidas pela multiplicação da matriz inversa de V_y por k . Para compensar essa redução, o inverso da matriz H (ou seus elementos) precisam ser novamente multiplicados por k . Essa última multiplicação não precisa ser feita no MMQPR porque o inverso da matriz H é multiplicada pelo s_{res} ponderado, que também sofreu efeito da normalização em seu valor, sendo majorado pelo k , o que faz a compensação automaticamente. No contexto das formas abertas das equações para as incertezas e covariâncias dos parâmetros ajustados, temos que multiplicar a equação 14a e a equação 15a por $k^{1/2}$ e a equação 16a por k .

Finalmente, relembramos que o MMQO é um caso particular do MMQP, então podemos usar o MMQP mesmo se os dados experimentais forem homoscedásticos. A recíproca não é verdadeira, pois embora o MMQO seja um estimador não tendencioso dos parâmetros a ajustar mesmo se os dados são heteroscedásticos ele não é um estimador de mínima variância (não é BLUE) nesses casos, como o é o MMQP.^{11,32(b)} Tendo em vista que os cálculos dos ajustes de MMQ são em geral feitos por calculadoras científicas, planilhas eletrônicas ou softwares, o maior número de operações numéricas de cálculo do MMQP relativamente ao MMQO não é um limitador de seu uso. Portanto, é preferível sempre usar o MMQP, pois assim não é necessário testar estatisticamente a homoscedasticidade dos dados exigida no MMQO e obteremos as melhores estimativas possíveis dos parâmetros ajustados suas incertezas e covariâncias dentro do contexto do MMQUV.

1.1.2. Rastreabilidade metrológica e a condição de uso do MMQUV

Como já pontuado no início da seção 1.1, uma vez que os valores dos elementos dos vetores X (equação 1) e Y (equação 2) são

obtidos por medição, todos os $2n$ valores desses vetores são necessariamente acometidos das incertezas de medição contidas nos vetores U_x (equação 1) e U_y (equação 2). Do ponto de vista metrológico, e para a garantia da rastreabilidade metrológica, a incerteza-padrão combinada de qualquer mensurando obtido (calculado) usando os parâmetros ajustados pelo MMQ tem de contemplar as incertezas de todas as grandezas que foram realmente medidas, ou seja as incertezas contidas em U_x e U_y . Em assim sendo, a rastreabilidade metrológica somente está rigorosamente estabelecida se o mensurando for obtido de parâmetros ajustados pelo MMQB. V.

No entanto, na sua seção 3.4.4 o GUM² estabelece que a incerteza de correções para efeitos sistemáticos podem ser desprezadas se sua contribuição para a incerteza-padrão combinada do mensurando for insignificante, e até a própria correção pode ser desprezada em certos casos. Em última instância, toda incerteza de medição é oriunda de correções, tendo em vista a função de medição (equação 25) das medições diretas e a definição das medições indiretas e de suas funções de medição (equação 26). Essa regra pode ser aplicada no presente caso em especial para a grandeza controlada, pois nesse caso ela autorizaria a utilização dos MMQUV que desprezam as incertezas $u(x_i)$ dessa variável. Uma regra genérica que pode ser usada para testar a insignificância das incertezas $u(x_i)$ e autorizar o uso do MMQUV é verificar se as incertezas de todos os valores da variável x propagadas para y e multiplicadas por três ainda são menores que as incertezas $u(y_i)$ dos correspondentes valores de y , essa, digamos, regra de ouro pode ser escrita como:

$$3 \frac{dy}{dx_i} u(x_i) \leq u(y_i) \quad (23)$$

No caso particular da reta a equação 23 se torna: $3b \times u(x_i) \leq u(y_i)$. Observada essa condição, podemos considerar que não se quebra a cadeia de rastreabilidade ao se desprezar as incertezas da variável x na regressão de MMQUV.

1.1.3. O método dos mínimos quadrados bivariado – MMQB. V.

A teoria do MMQB. V. é mais complexa que a do MMQUV tratada resumidamente na seção 1.1.1, e sua abordagem transcende os objetivos desse trabalho. Ela é encontrada

em bibliografia estatística e metrológica mais aprofundadas,^{10,14-17,20,23,31} e em geral se baseia na minimização da soma das formas quadráticas dos resíduos da variável y e também da variável x :

$$SQ_{\text{res}} = \chi_v^2 = R_x^t V_x^{-1} R_x + R_y^t V_y^{-1} R_y = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(x_i - \hat{x}_i)^2}{u^2(x_i)} + \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{u^2(y_i)} \right] \quad (24)$$

Onde, R_y é o vetor coluna dos n resíduos, $y_i - y_{i\text{calc}}$ e R_x é o vetor coluna dos n resíduos, $x_i - x_{i\text{calc}}$ em cada valor x_i da variável controlada x que constitui X vetor da variável controlada. V_x é a matriz positiva definida das variâncias e covariâncias dos x_i . Ela é idêntica à matriz V_y da equação 9 ou à matriz V_p da equação 18, apenas trocando y e p por x . A última forma da equação 24 é um caso particular da sua primeira forma matricial quando V_x e V_y são matrizes diagonais, ou seja é o MMQB. V. ponderado. A equação 6 é um caso particular da equação 24 com $V_x = 0$.

Não há uma solução analítica dessa minimização como aquela dada na equação 10 no caso do MMQUV, e ela é obtida por método iterativo computacional. O software gratuito XLGENLINE,³⁴ baseado em planilha EXCEL 2010, e desenvolvido pelo National Physical Laboratory – NPL do Reino Unido permite esse tipo de regressão para polinômios de até quarto grau. Na seção 3 “Resultados e discussão” usaremos esse software para fazer a regressão da reta considerando as incertezas das duas grandezas nos eixos da ordenada e da abscissa dos modelos físico-químicos linearizados quando for recomendado pelo teste da equação 23, usando a inclinação da reta obtida de um ajuste de MMQO prévio. Cópias das saídas de resultados desse software se encontram em algumas abas do material suplementar MS2 após os ajustes de MMQ.

1.2. Incerteza de medição em medições diretas e indiretas e a lei de propagação de incertezas – LPI

Existem dois tipos de medições: as medições diretas e as medições indiretas,³⁵ esses termos não são definidos no VIM, embora sejam citados na definição de “grandeza de influência” [VIM §4.52.]¹ Particularmente em sua nota 1 onde se lê: “Uma medição indireta compreende uma combinação de medições diretas, em que cada uma delas pode ser afetada por grandezas de influência.” A compreensão desses dois conceitos

é crucial para o entendimento do processo de cálculo de incerteza de medição. Na seção 6.1 do livro de Albertazzi e Sousa³⁵ encontramos uma definição para esses termos, mas enunciaremos a seguir a nossa própria definição. As *medições diretas são aquelas em que o valor medido é obtido de uma “indicação”* [VIM §4.1],¹ *ou das indicações repetidas do “instrumento de medição”* [VIM §3.1],¹ *ou de um sistema de medição* [VIM §3.2],¹ *após aplicadas as “correções”* [VIM §2.53]¹ *para erros sistemáticos significativos*. Esse tipo de medição tem no mínimo três fontes de incertezas, a “incerteza de medição instrumental” [VIM §4.24],¹ em geral chamada de incerteza de calibração, a incerteza de “resolução” [VIM §4.14 e §4.15],¹ e a incerteza de “precisão de medição” ou simplesmente “precisão” [VIM §2.15],¹ que pode ser em grau de “repetibilidade” [VIM §2.21],¹ de “reprodutibilidade” [VIM §2.25],¹ ou de “precisão intermediária” [VIM §2.23].¹ Para medições diretas a “função de medição” se escreve:

$$y = Ind + C_{cal} + C_{res} + C_{prec} + \dots \quad (25)$$

Onde *Ind* é a indicação do instrumento de medição, C_{cal} , C_{res} e C_{prec} são, respectivamente, as correções de calibração, resolução e precisão. Essas duas últimas são sempre nulas, pois contemplam somente efeitos aleatórios sobre o resultado da medição, enquanto a primeira em geral não é nula. Todas essas três correções, ou outras mais que podem existir, têm suas incertezas-padrão associadas não nulas. A equação 25 é a equação 1 no material suplementar em Magalhães^{36(a)}, aparece implicitamente na Figura 3, nas medições de massa ou volume na planilha de cálculo de incerteza na tabela 3 em Ferreira Pinto³⁷, assim como na primeira equação na Figura 7 e no diagrama de causa e efeito da Figura 8 em Pereira.³⁸

Medições indiretas são aquelas cujos valores são obtidos a partir de funções de medição (equação do mensurando) envolvendo uma ou mais “grandezas de entrada” de medições diretas, que definem o mensurando, e.g.: a área A de um círculo de raio r : $A = \pi r^2$, a densidade ρ de um líquido enchendo um recipiente de volume V , como um balão volumétrico, de massa m_{RecVaz} quando vazio e m_{RecChe} quando cheio do líquido: $\rho = (m_{RecChe} - m_{RecVaz})/V$. Sua expressão geral é:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (26)$$

Onde, x_i são as chamadas “grandezas de entrada” [VIM §2.50]¹ [GUM §4.1.2],² N o seu número, e y , o mensurando, é a “grandeza de saída” [VIM §2.51]¹ [GUM §4.1.2].² Uma vez que cada grandeza de entrada é uma grandeza medida, seja no mesmo local ou em locais diferentes, todas elas são, a priori, acometidas de suas incertezas-padrão de medição $u(x_i)$. Caso um par qualquer dessas grandezas de entrada tenham alguma fonte comum de erro (aqui metrológico), e portanto também de incerteza, então essas duas grandezas são covariadas e correlacionadas. Essa covariância é representada pela simbologia $cov(x_i, x_j)$ e a correlação por $r(x_i, x_j)$. Essas duas estatísticas estão relacionadas pela equação 17a, onde $x_1 = a$ e $x_2 = b$.

Conhecidas ou estimadas as incertezas $u(x_i)$ das grandezas de entrada, a “incerteza-padrão combinada” [VIM §2.31]¹ [GUM §5.1.1],² $u_c(y)$, da grandeza de saída é calculada pela lei de propagação de incertezas – LPI como a raiz quadrada de sua variância combinada dada pela equação 13 ou equação 16 do [GUM §5.2.2],² reproduzida na equação 27 a seguir:^{2,3,7,8,13,15,24,31,35-38}

$$\begin{aligned} u_c^2(y) &= J^t V_x^{-1} J = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{\partial y}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{\partial y}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{\partial y}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \quad (27) \\ &= \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N c_i u(x_i) r(x_i, x_j) u(x_j) c_j \end{aligned}$$

Onde, J é o vetor coluna jacobiano das derivadas primeira parciais de y em relação a cada uma de suas grandezas de entrada x_i :

$$J^t = \left[\frac{\partial y}{\partial x_1} \quad \frac{\partial y}{\partial x_2} \quad \frac{\partial y}{\partial x_3} \quad \dots \quad \frac{\partial y}{\partial x_N} \right] = [c_1 \quad c_2 \quad c_3 \quad \dots \quad c_N] \quad (28)$$

Essas derivadas são chamadas de coeficientes de sensibilidades [GUM §5.1.3, §5.1.4],² simbolizadas por c_i , e são calculadas no hiperponto (x_1, x_2, \dots, x_N) . A matriz simétrica positivo definida V_x é a matriz $N \times N$ das variâncias e covariâncias das grandezas de entrada (equação 106S), definida tal como a matriz V_y da equação 9.

A equação 27 aplicada à função de medição das medições diretas (equação 25), tais como

medições de massa de volume, temperatura, que tem todos seus coeficientes de sensibilidade unitários, resulta:

$$u_c(y) = u^2(I_{nd}) + u^2(C_{cal}) + u^2(C_{res}) + u^2(C_{prec}) + \dots = u^2(C_{cal}) + u^2(C_{res}) + u^2(C_{prec}) + \dots \quad (29)$$

Pois a indicação na nossa função de medição da equação 25 não tem incerteza é apenas uma leitura, as incertezas estão todas nas correções. Alguns metrologistas preferem atribuir à indicação a incerteza da correção de calibração. A aplicação da LPI da equação 27 em funções de medições indiretas (equação 26) é vastamente exemplificada no cálculo das incertezas-padrão combinadas das entalpias, $u(\Delta_{vap}H)$ (equação 70S), e entropias, $u(\Delta_{vap}S)$ (equação 75S ou equação 76aS ou equação 76bS), de vaporização, das temperaturas normais de ebulição, $u(T_{eb})$ (equação 71S), de líquidos voláteis, das constantes de velocidade de reações de pseudo primeira ordem, $u(k'_r) = u(b)$, e de segunda ordem, $u(k_r)$ (equação 87S), das energias de ativação, $u(E_{atv})$ (equação 90S), e dos fatores de frequência, $u(k_{\infty})$ (equação 91S), das reações, das constantes de extinção (*quenching*), $u(k_Q) = u(b)$, e das vidas médias de luminescência, $u(\tau_0)$ (equação 36, trocando T por a), de moléculas excitadas eletronicamente, da constante de inibição da formação de positrônio k_{sv} dada pela equação 71S trocando T_{eb} por k_{sv} , das constante de Michaelis-Menten, $u(K_M)$ (equação 71S, trocando T_{eb} por K_M), das velocidades máximas, $u(v_{m\acute{a}x})$ (equação 36, trocando $1/T$ por $v_{m\acute{a}x}$ e T por a), das constantes catalíticas $u(k_{cat})$ (equação 95S), das eficiência catalíticas $u(\eta)$ (equação 96S) das reações catalisadas por enzimas no restante desse trabalho ou no material suplementar MS1.

1.3. Equilíbrio de fases líquido-vapor, pressão de vapor de um líquido volátil e a equação de Clausius-Clapeyron

De acordo com a termodinâmica a linha de equilíbrio entre duas fases α e β quaisquer de um sistema contendo um único componente (substância pura) é dada pela equação de Clapeyron (equação 30):⁴⁻⁶

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V} = \frac{\Delta_{vap}H}{T[V_m(\beta) - V_m(\alpha)]} \quad (30)$$

Essa equação mostra que a curva de equilíbrio entre a fase líquida e gasosa do diagrama de fases de uma substância pura deve ter inclinação positiva

pois tanto a entalpia de vaporização ($\Delta_{vap}H$) como a variação do volume molar da fase líquida ($V_m(\alpha) = V_m(l)$) para a gasosa ($V_m(\beta) = V_m(g)$) são positivos. Desprezando na equação 30 o volume molar do líquido, da ordem de mil vezes menor que o do gás, e assumindo o comportamento ideal da fase gasosa obtém-se a forma diferencial da equação de Clausius-Clapeyron:⁴⁻⁶

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (31)$$

Que leva às seguintes formas integradas da equação de Clausius-Clapeyron:

$$p_{vap} = p^o \exp \left\{ -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o} \right) \right\} = p^o e^{a+b/T} = p^o e^a e^{b/T} = A e^{b/T} \quad (32)$$

$$\ln \frac{p_{vap}}{p^o} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^o} - \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{1}{T} = a + b \frac{1}{T} \quad (33)$$

Onde p^o e T^o são a pressão de vapor e a temperatura de equilíbrio de referência, em geral $p^o = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$, e nesse caso $T^o = T_{eb}$ a temperatura normal de ebulição do líquido considerado. A equação 32 é a forma não linearizada da equação de Clausius-Clapeyron, que mostra que a curva de equilíbrio da p_{vap} vs. T é crescente com a temperatura e de concavidade positiva entre a temperatura do ponto triplo e a temperatura crítica da substância, sendo semelhante (não igual) a um crescimento exponencial, como mostrado na Figura 1. Ela também mostra em sua última forma que o gráfico de p_{vap} vs. $1/T$ é um decaimento exponencial, visto que b é negativo e o fator pré-exponencial A é positivo dado por $A = p^o \exp(a)$. Isso é exemplificado na Figura 11S na aba "Cla-Cle HNO3" no material suplementar MS2, onde se verifica $b = -4,5697$ e $A = 3,7089 \times 10^7 \text{ Pa} = (101,325 \text{ Pa}) \times e^{12,8105}$. Já a equação 33 é a forma linearizada da equação de Clausius-Clapeyron. Ela mostra que o gráfico de $\ln(p_{vap}/p^o)$ vs. $1/T$ é uma reta de inclinação negativa (Figura 2) e igual à razão da entalpia de vaporização pela constante dos gases ideais (perfeitos), como mostrado na equação 34. Já o intercepto está também relacionado à temperatura de ebulição na pressão de referência p^o , como mostra a equação 35:

$$b = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \quad \text{ou} \quad \Delta_{vap}H = -bR \quad (34)$$

$$a = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^0} = \frac{b}{T^0} \quad \text{ou} \quad T^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{Ra} = -\frac{b}{a} \quad (35)$$

Em virtude da mudança de variáveis (transformação) realizada de modo a obter um comportamento retilíneo das novas variáveis x e y ($1/T$ e $\ln(p_{\text{vap}}/p^0)$) na Figura 2, substituindo o comportamento curvilíneo das velhas variáveis x' e y' (T e p_{vap}) na Figura 1, e que foram de fato as grandezas medidas, as incertezas $u(x)$ e $u(y)$ das novas variáveis são diferentes daquelas $u(x')$ e $u(y')$ das velhas variáveis. Desse modo, para se realizar o ajuste dos pontos no gráfico das novas variáveis é necessário propagar as incertezas das velhas variáveis para as novas usando a LPI (equação 27). Esse assunto é tratado na seção 7.4 de Bevington *et al.*⁸ Ele também é tratado na seção 5.3 de Montgomery *et al.*²⁰ e no capítulo 13 de Draper *et al.*¹⁰ mas para o caso particular no qual as incertezas na nova variável são homoscedásticas, o que ainda permitiria o uso do MMQO para os dados linearizados.

Aplicando a LPI (equação 27) nas mudanças de variáveis para obter as incertezas das novas variáveis, $u(x') = u(T)$ e $u(y') = u(p_{\text{vap}})$, a partir das incertezas das velhas variáveis, $u(x) = u(T)$ e $u(y) = u(p_{\text{vap}})$ do presente experimento, obtemos:

$$u(x) = u\left(\frac{1}{T}\right) = \sqrt{\left[\frac{\partial 1/T}{\partial T} u(T)\right]^2} = \sqrt{\left[-\frac{1}{T^2} u(T)\right]^2} = \frac{1}{T^2} u(T) \quad (36)$$

e

$$u(y) = u\left(\ln \frac{p_{\text{vap}}}{p^0}\right) = \sqrt{\left[\frac{\partial \ln \frac{p_{\text{vap}}}{p^0}}{\partial p_{\text{vap}}} u(p_{\text{vap}})\right]^2 + \left[\frac{\partial \ln \frac{p_{\text{vap}}}{p^0}}{\partial p^0} u(p^0)\right]^2} = \frac{1}{p_{\text{vap}}} u(p_{\text{vap}}) \quad (37)$$

A última igualdade na equação 37 resulta da incerteza nula de p^0 , que na verdade não é uma grandeza obtida de medição, mas um valor de referência ad hoc. A equação 36 e a equação 37 mostram que as incertezas das novas variáveis que aparecem no gráfico da Figura 2 dependem dos valores das velhas variáveis. Se as incertezas das velhas variáveis eram independentes de seus valores (homoscedasticidade) as das novas

variáveis não mais o são (heteroscedasticidade).

A última equação apresentada acima nesse documento foi a de número 37 e a próxima terá o número 68 como se as equações 38S a 67S apresentadas no material suplementar MS1 fizessem parte desse documento, resultando numa melhor integração e relação de continuidade entre os dois documentos, embora a leitura do material suplementar MS1 não seja obrigatória para o entendimento desse trabalho.

1.4. Cinética química de primeira ordem e a equação de decaimento exponencial

Na seção 1.4S do material suplementar MS1 são apresentados os conceitos da cinética química das reações de cinética de primeira ordem onde são mostradas as equações 38S a 48S. Nela é deduzida a lei de velocidade de primeira ordem integrada, a equação do decaimento exponencial (equação 42S), sua forma linearizada (equação 43S) e é apresentada a equação da dependência da constante de velocidade das reações com a temperatura, dada pela equação de Arrhenius (equação 48S).

1.5. Catálise homogenea enzimática e a equação de Michaelis-Menten

Na seção 1.5S do material suplementar MS1 é apresentado o mecanismo de Michaelis-Menten para as reações de catálise enzimática, onde são mostradas as Equações 49S a 57S. Nela é deduzida a equação de Michaelis-Menten (equação 52S) e sua forma linearizada (equação 53S), a da velocidade máxima (equação 54S), da constante de Michaelis-Menten (equação 55S), da constante catalítica (equação 56S) e a da eficiência catalítica (equação 57S), que permitem a determinação experimental dessas características das reações catalisadas por enzimas.

1.6. Extinção da luminescência, inibição da formação do Ps e a equação de Stern-Volmer

Na seção 1.6S do material suplementar MS1 é apresentado o mecanismo de Stern-Volmer para os processos foto-físicos ou fotoquímicos primários, onde são mostradas as Equações 58S a 67S. Nela são mostradas as duas formas das equações de Stern-Volmer (equação 63S) e as suas formas linearizadas (equações 64S e 65S), que permitem a determinação

experimental da vida média do estado excitado eletrônico (equação 66S) e da constante de extinção de Stern-Volmer (equação 67S).

2. Parte Experimental

Os experimentos tratados nesse trabalho são descritos em textos didáticos para aulas práticas de físico-química^{4,5} e seus procedimentos operacionais não serão abordados em detalhes nessa seção. Tendo em vista o caráter também didático desse trabalho, usaremos para o experimento de equilíbrio de fases líquido-vapor, valores experimentais simulados em planilhas EXCEL, disponíveis no material suplementar MS2, usando a função densidade de probabilidade uniforme ou retangular da função ALEATÓRIO() do EXCEL para gerar os valores das grandezas medidas: a grandeza controlada das abscissas e a grandeza dependente das ordenadas, com desvios padrão populacionais escolhidos pelo usuário. Dessa forma, o usuário poderá gerar dados que poderão ser usados em exercícios, aulas de treinamento, avaliações, etc. podendo também avaliar por simulação os efeitos das incertezas dessas grandezas medidas sobre as incertezas das grandezas finais (os mensurandos) calculadas dos resultados dos ajustes de mínimos quadrados sobre os dados experimentais linearizados. Em assim procedendo, a compatibilidade metrológica dos resultados desse experimento com os valores de referência para esses mensurandos constitui uma validação do tratamento estatístico usado nesse trabalho para a análise dos seus dados pseudo experimentais, e assim também justificando o uso desse tratamento nos dados dos três outros experimentos. Também serão tratados os dados de pressão de vapor que são apresentados no exercício 3 do capítulo 1 “tratamento de dados experimentais” do livro de Miranta-Pinto e Souza,⁴ assim como os dados do ácido nítrico do Problema 4B.8 (página 175) no livro “Físico-Química” de Atkins e de Paula.⁶

No experimento de cinética de primeira ordem utilizaremos os dados experimentais obtidos pelos estudantes em uma aula prática em 2010 no Departamento de Química da UFMG para a reação de hidrólise ácida do acetato de etila. Para os experimentos de catálise homogeneia enzimática e de extinção de luminescência, usaremos os dados, respectivamente, do “Exemplo 20H.1”

(página 445) juntamente com a “Breve ilustração 20H.1” (página 446) e do “Exemplo 20G.2” (página 439) apresentados na 10ª edição do livro “Físico-Química” de Atkins e de Paula,⁶ assim como os dados da inibição da formação de positrônio, particularmente do orto-Positrônio (*o*-Ps) pelo complexo [Eu(dpm)₃] em soluções sólida na matriz do complexo fluorescente [Tb(dpm)₃] do artigo de Fulgêncio *et al.*³⁹ O material suplementar MS2 também simula dados experimentais para os experimentos de cinética de primeira ordem, de cinética enzimática e de extinção de fluorescência, que podem ser usados para fins de ensino.

No material suplementar MS1 serão apresentados resumidamente os procedimentos experimentais para a medição da pressão de vapor de um líquido volátil usando o isotenisópio (seção 2.1S) e da cinética de primeira ordem da hidrólise ácida do acetato de etila (seção 2.2S), que ajudam na compreensão da estimação das incertezas de resolução dos instrumentos de medição e apresentam informações e bibliografias úteis relativas à outras formas de se realizar tais experimentos.

3. Resultados e Discussão

Essa seção apresentará os dados e o tratamento dos dados simulados da pressão de vapor do tetracloreto de carbono, CCl₄, (equação de Clausius-Clapeyron). O material suplementar MS1 apresenta o tratamento dos demais dados de pressão de vapor da literatura para o CCl₄ e para o HNO₃ (seções 3.1.2S e 3.1.3S), os dados dos modelos físico-químicos da cinética de primeira ordem (seção 3.2S) para a determinação da constante de velocidade da reação (equação de decaimento exponencial) em função da temperatura, incluindo a determinação da energia de ativação e do fator de frequência (equação de Arrhenius), os dados de uma cinética de reações catalisadas por enzima (equação de Michaelis-Menten) e de sua inibição (seção 3.3S) e os dados da cinética de extinção de luminescência (equação de Stern-Volmer) e de inibição da formação do orto-positrônio – *o*-Ps (seção 3.4S).

3.1. Equilíbrio de fases líquido-vapor, pressão de vapor de um líquido volátil e a equação de Clausius-Clapeyron

Essa seção tratará os dados de pressão de vapor de equilíbrio em função da temperatura

obtidos de uma simulação referentes ao tetracloreto de carbono, CCl_4 , estimando sua entalpia de vaporização, temperatura normal de ebulição e entropia de vaporização (seção 3.1.1). As incertezas-padrão combinadas dessas duas primeiras propriedades físico-químicas são calculadas pela LPI no material suplementar MS1 (seção 3.1.1.1S), a incerteza-padrão combinada da temperatura normal de ebulição é recalculada na seção 3.1.1.2S pelo método de Monte Carlo. A incerteza padrão da entropia de vaporização é calculada pela LPI de dois modos diferentes na seção 3.1.2S, uma dessas formas usando a covariância ou correlação entre a entalpia de vaporização e a temperatura de ebulição calculada na seção 3.5S. Em seguida o MS1 apresentará os o tratamento dos dados para o CCl_4 encontrados no livro de Miranda-Pinto e Souza⁴ (seção 3.1.3S), mostrando que devido a um erro proporcional, originado em vazamento na linha de vácuo, esses dados levam a uma entalpia de vaporização de quase metade de seu valor de referência. Finalmente, são tratados os dados do HNO_3 do livro de Atkins e de Paula⁶ (seção 3.1.4S).

3.1.1. Pressão de vapor de equilíbrio do CCl_4 simuladas para diferentes temperaturas

A Tabela 1 apresenta os dados de uma simulação para a pressão de vapor de equilíbrio (y') para o tetracloreto de carbono entre as temperaturas (x') de 0 °C e sua temperatura de ebulição normal de 76,7 °C, como se fossem medidos em um laboratório ao nível do mar. Assumimos as incertezas-padrão 10 mmHg e 3 K (ver em MS1) para as medições de pressão e temperatura um pouco superestimadas para simular melhor a situação experimental de menor repetibilidade dos experimentos em ambiente de ensino e também possibilitar sua fácil visualização gráfica (Figura 1). Nos experimentos realizados no Departamento de Química da UFMG em Belo Horizonte, não se consegue medir o primeiro dado dessa tabela usando apenas bomba de vácuo, pois devido a altitude em torno de 850 m do nível do mar, sua pressão atmosférica é em geral abaixo de 700 mmHg. O gráfico dos dados de temperatura e de pressão de vapor que são as grandezas (x' , y') de fato medidas (aqui por simulação) é mostrado na Figura 1, evidenciando o comportamento não retilíneo da relação funcional entre essas duas grandezas. Na seção 3.1.1 do material suplementar

MS1 é discutido e mostrado em sua Figura 1S que um decaimento exponencial também ajusta adequadamente esses dados, embora sem uma justificativa conceitual, tratando-se de um modelo puramente empírico.

A Figura 2 mostra o gráfico, agora retilíneo, dos dados do logaritmo natural da pressão (y) versus o inverso da temperatura (x) da quinta e sexta colunas da Tabela 1, conforme prevê a forma linearizada da equação de Clausius-Clapeyron, equação 33.

Normalmente nas aulas práticas de físico-química os estudantes procedem à elaboração de um gráfico como aquele da Figura 2 e em seguida ao ajuste da equação de uma reta as esses dados usando o MMQOR, tal como realizado pelo comando "LINHA DE TENDÊNCIA" do EXCEL, ou ainda melhor usando a sua função PROJ.LIN. No caso dos dados da quinta e sexta colunas da Tabela 1 tal ajuste resulta no intercepto ($10,35 \pm 0,86$) e uma inclinação ($-3,63 \pm 0,27$) mK^{-1} ou ($-3,63 \pm 0,27$) $\times 10^3 \text{ K}^{-1}$, com uma covariância entre o intercepto e a inclinação de $\text{cov}(a,b) = -0,2271$ (MS2) e correlação de $r(a,b) = -0,9965$ (Tabela 2). Ressalte-se que o comando "LINHA DE TENDÊNCIA" não calcula as incertezas, covariância ou correlação dos parâmetros ajustados, mas tão somente o comando "PROJ-LIN". Lembramos que nos ajustes de MMQO (MMQOA e MMQOR) estamos desprezando as incertezas da grandeza da abscissa, aqui $x = 1/T$ ou $1000/T$, uma vez que os MMQO são um MMQUV. Também está se considerando que as incertezas da grandeza das ordenadas, $\ln(p/p^\circ)$ é a mesma em todos os pontos, ou seja, a homoscedasticidade e igual ao desvio padrão residual, $s_{\text{res}} = 0,2261$ (MS2). Claramente essas duas condições para o uso do MMQOR não são obedecidas conforme mostram as barras de incertezas da Figura 2 e a penúltima e última colunas da Tabela 1, onde vemos que as incertezas de x dobram entre o primeiro e o último ponto, enquanto as de y são multiplicadas por vinte, evidenciando a dupla heteroscedasticidade nos dois eixos. Uma outra possibilidade para ajustar a reta da Figura 2 é usar o MMQOA, que resulta nos mesmos valores obtidos pelo MMQOR para o intercepto, a inclinação e a correlação, mas em valores diferentes para suas incertezas (Tabela 2). Mas como discutido logo acima: não há uma incerteza única para todos os valores de y , e como estabelecido na seção 1.1.1 é necessária uma

escolha ad hoc de um valor para essa incerteza comum u_y , tendo sido escolhida o valor 0,215 (MS2), a maior incerteza de y .

A partir da equação 34 podemos calcular a entalpia de vaporização do líquido em consideração, usando a inclinação ajustada:

$$\Delta_{\text{vap}}H = -bR = 3630,5 \text{ K}^{-1} \times 8,314462618 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 30186 \text{ J mol}^{-1} \quad (68)$$

Dividindo a primeira forma da equação 34 pela primeira forma da equação 35 obtém-se a expressão para calcular a temperatura de ebulição na pressão de referência T° , que aqui é a pressão normal ao nível do mar de 760 mmHg, logo calcula-se a temperatura normal de ebulição T_{eb} como:

$$T_{\text{eb}} = -\frac{b}{a} = -\frac{-3630,5 \text{ K}}{10,35} = 350,696 \text{ K} \quad (69)$$

Para completar o resultado da medição de um mensurando do ponto de vista metrológico é necessário estimar sua incerteza. Aqui as funções de medição dos dois mensurandos entalpia de vaporização e temperatura de ebulição são dadas pela equação 68 e pela equação 69. As fontes de incertezas desses dois mensurandos, são aquelas de suas grandezas de entrada: o intercepto a inclinação e a constante dos gases ideais. Por sua vez as duas primeiras fontes têm como fontes de incertezas aquelas das medições de temperaturas e pressões de vapor da Tabela 1 e que deram origem à Figura 2. Essas relações de causa e efeito

entre as fontes de incertezas de um mensurando ficam bem representadas em um diagrama de causa e efeito ou diagrama de Ishikawa como aqueles mostrados na Figura 3.

Como mostrado no diagrama de causa e efeito para T_{eb} na Figura 3, as fontes de incertezas para a e b , suas grandezas de entrada, são exatamente as mesmas. Essa é a causa da covariância (correlação) entre essas duas grandezas ajustadas, a qual deve ser levada em conta no cálculo da incerteza-padrão combinada de T_{eb} , e constitui sua terceira fonte de incerteza, como mostrado pelas três setas verdes (setas das fontes primárias de incerteza) apontando para a grande seta azul horizontal, que por sua vez aponta para o mensurando T_{eb} , no diagrama da direita na Figura 3.

No material suplementar MS1, a subseção 3.1.1.1S. “Calculando as incertezas-padrão da entalpia de vaporização e da temperatura de ebulição do CCL_4 usando a LPI” mostra em detalhe os cálculos dessas incertezas para o ajuste de MMQOR usando da Equação 70S à Equação 73S como se fossem feitos à mão (calculadora de bolso) e usando o Excel, que resultaram nos valores apresentados na Tabela 2. Ela também mostra que a maior contribuição em módulo para a variância da temperatura de ebulição e, portanto, também para sua incerteza-padrão combinada, é devida à covariância (correlação) negativa entre o intercepto e a inclinação, conforme mostrado na Figura 4.

No material suplementar MS1, a subseção 3.1.1.2S “Calculando a incerteza-padrão combinada

Tabela 1. Dados experimentais simulados de pressão de vapor de equilíbrio do tetracloreto de carbono em função da temperatura, com incertezas supostamente populacionais de 3 K e 10 mmHg para a temperatura e a pressão de vapor, respectivamente

$t_{\text{contr}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{contr}} / \text{K}$	T / K	$p_{\text{vap}} / \text{mmHg}$	$1000/T / \text{K}^{-1}$	$\ln(p_{\text{vap}}/p^\circ)$	$u(1000/T) / \text{K}^{-1}$	$u(\ln(p_{\text{vap}}/p^\circ))$
76,65	349,8	353,9	753,14	2,83	-0,009062	0,024	0,013
70	343,15	340,2	618,99	2,94	-0,205234	0,026	0,016
65	338,15	341,6	526,35	2,93	-0,367361	0,026	0,019
60	333,15	331,7	454,00	3,01	-0,515221	0,027	0,022
50	323,15	318,8	317,04	3,14	-0,874281	0,030	0,032
40	313,15	308,7	217,63	3,24	-1,250538	0,031	0,046
30	303,15	301,5	146,23	3,32	-1,648132	0,033	0,068
20	293,15	293,1	76,23	3,41	-2,299563	0,035	0,131
10	283,15	286,3	49,77	3,49	-2,725897	0,037	0,201
0	273,15	270,0	46,50	3,70	-2,793875	0,041	0,215

A primeira e a segunda coluna mostram as temperaturas controladas por banho termostaticado nas quais se pretendia medir a pressão de vapor e em torno das quais foram feitas as simulações estocásticas da temperatura com $u(T) = 3 \text{ K}$. A terceira coluna mostra o valor real da temperatura medida

Tabela 2. Resultados dos ajustes de MMQ para a inclinação e o intercepto da reta ajustada aos dados para o tetracloreto de carbono da Tabela 1 e Figura 2 pelos diferentes métodos de mínimos quadrados de regressão, juntamente com os valores de entalpia de vaporização e de temperatura de ebulição obtidos em cada caso dos parâmetros ajustados, todos acompanhados de suas incertezas-padrão de medição e a correlação linear entre o intercepto e a inclinação $r(a,b)$

MMQ	a	$u(a)$	b / kK	$u(b) / \text{kK}$	$r(a,b)$	$\Delta_{\text{vap}} H / \text{kJ mol}^{-1}$	$u(\Delta_{\text{vap}} H) / \text{kJ mol}^{-1}$	T_{eb} / K	$u(T_{\text{eb}}) / \text{K}$
OR	10,35	0,86	-3,63	0,27	-0,9965	30,186 [†]	2,21 [†]	350,696 [†]	3,98 [†]
OA*	10,35	0,81	-3,63	0,25	-0,9965	30,186 [†]	2,11 [†]	350,696 [†]	3,78 [†]
PR	8,68	0,74	-3,06	0,25	-0,9992	25,466 [†]	2,1	352,68 [†]	1,6
PA	8,68	0,19	-3,06	0,066	-0,9992	25,466 [†]	0,55	352,68 [†]	0,42
BVR [‡]	10,31	0,76	-3,61	0,25	-0,9979	30,017 [†]	2,1	350,26 [†]	2,4
BVA [‡]	10,31	0,58 [#]	-3,61	0,19	-0,9979	30,017 [†]	1,6	350,26 [†]	1,8

*Os dados linearizados são heteroscedásticos, assim para fazer os cálculos das incertezas $u(a)$ e $u(b)$, reportados acima pelo MMQOA no material suplementar MS2, escolhemos arbitrariamente a maior incerteza $u(y_i)$ dos pontos justados como sendo uma incerteza comum hipotética (ver seção 1.1.1). Como para realizar o MMQOA usando o XLGENLINE³⁵ v1_1, mostrado no material suplementar MS2, foi usado o valor $u(y_i) = 1$ como incerteza comum ou peso comum de todos os valores de y_i , as incertezas $u(a)$ e $u(b)$ ficam muito grandes, já a correlação $r(a,b)$ fica inalterada pois ela independe das incertezas de y_i e de s_{res} equação 17b. Se o MMQOA for feito usando como incerteza comum de todos os valores de y_i o desvio padrão residual desse primeiro ajuste com $u(y_i) = 1$, as incertezas $u(a)$ e $u(b)$ calculadas serão iguais às do MMQOR. [†]O GUM recomenda que a incerteza de medição seja reportada com no máximo dois algarismos significativos, e o valor de sua grandeza com o mesmo número de casas decimais da incerteza, e.g.: considere um resultado calculado como $1234567,89 \pm 1234,5$, ele seria reportado como $1234,6 \times 10^3 \pm 1,2 \times 10^3$, ou $(1234,6 \pm 1,2) \times 10^3$. Mas aqui reportamos algumas das incertezas com mais que dois algarismos significativos e o valor de sua grandeza com maior número de casas decimais que as da incerteza. Desobedecemos a regra nos casos marcados com [†] para facilitar encontrar os valores na aba "Cla-Cle CCl4" no material suplementar MS2 e facilitar a compreensão de algumas discussões do artigo. A título de exemplo, a forma de reportar os resultados da entalpia e da temperatura de ebulição do MMQOR obedecendo essa regra seria: $30,2 \pm 2,2$; $350,7 \pm 4,0$. [#]Conforme a recomendação da seção 7.2.6 do GUM,² o arredondamento da incerteza de medição as vezes não obedece estritamente a regra de arredondamento, quando o primeiro dígito a desaparecer é abaixo, mas muito próximo de 5. Aqui o valor 0,574867389 foi arredondado para 0,58. [‡]MMQBVA usando o XLGENLINE.³⁵ As incertezas e covariâncias do MMQBVR foram calculadas a partir dos resultados do MMQBVA, usando o s_{res} ponderado (ver cálculos nas células G252, G254 e G255 na aba "Cla-Cle CCl4" do material suplementar MS2).

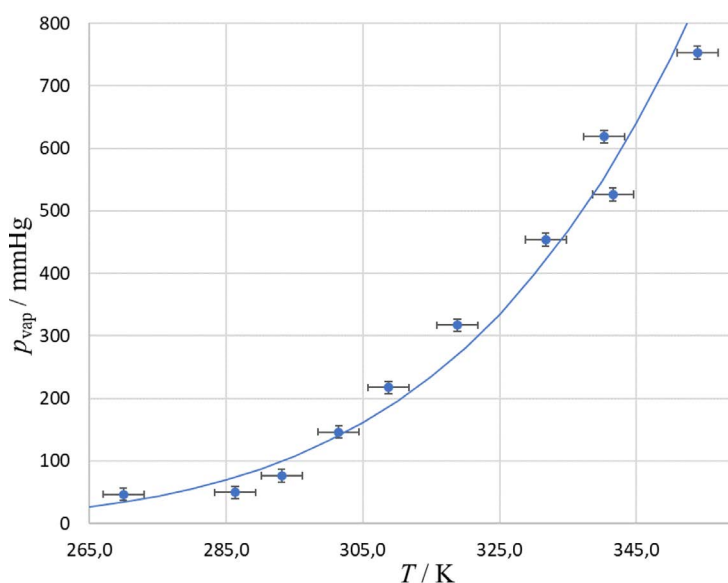


Figura 1. Curva da pressão de vapor de equilíbrio do tetracloreto de carbono na faixa de temperatura de 0 a 76,7 °C, essa última sua temperatura de ebulição normal, portanto a 1 atm. A curva contínua é o ajuste de MMQO sobre a forma linearizada na Figura 2 da equação de Clausius-Clepyron: $p_{\text{vap}} = 760 \exp[10,35 + (-3630,5)/T] = 760 \exp(10,35) \exp(-3630,5/T)$. Outros ajustes e demais informações na Figura 1S no material suplementar MS1

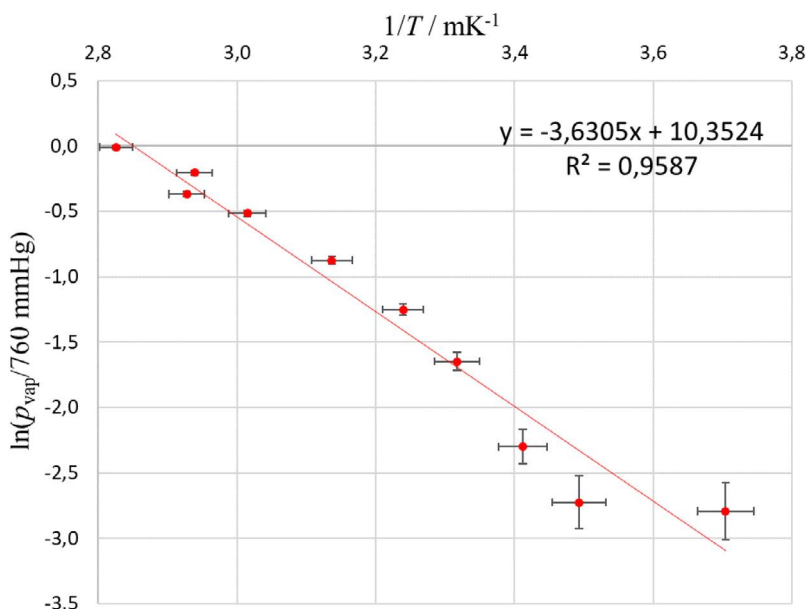


Figura 2. Curva da forma linearizada da equação de Clausius-Clapeyron (equação 33) do logaritmo da razão da pressão de vapor de equilíbrio pela pressão de referência de 1 atm = 760 mmHg do tetracloroeto de carbono na faixa de temperatura de 0 a 76 °C ajustada pelo MMQO. Notar a heteroscedasticidade das barras de incertezas. Outras informações na Figura 2S no material suplementar MS1

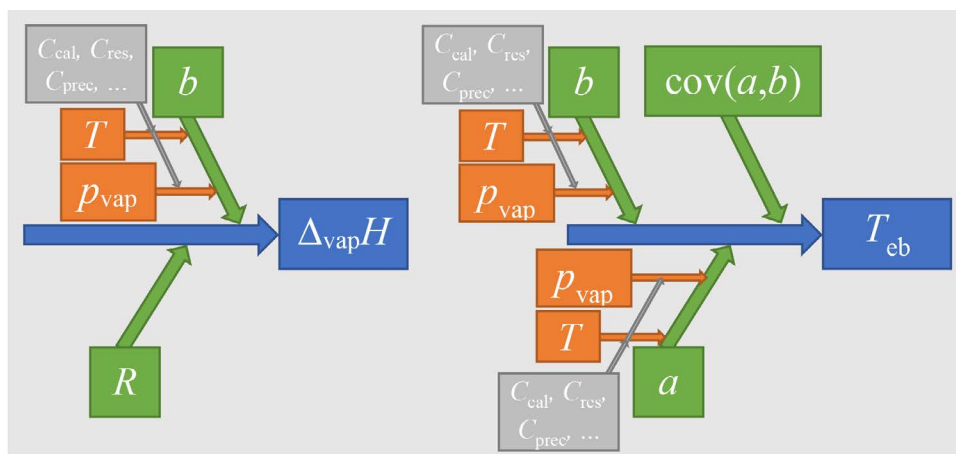


Figura 3. Diagramas de causa e efeito ou de Ishikawa para a entalpia de vaporização e para a temperatura de ebulição de um líquido volátil determinadas por meio da reta ajustada a um gráfico da equação de Clausius-Clapeyron linearizada como na Figura 2. Outras informações na Figura 3S no material suplementar MS1

de medição de T_{eb} usando o método de Monte Carlo” mostra o uso da calculadora de incertezas do National Institute of Standards and Technology – NIST dos Estados Unidos da América, a NIST UM, confirmando seu valor da Tabela 2 para o MMQOR.

Vale lembrar que a entalpia de vaporização e a temperatura de ebulição determinadas por esse procedimento são grandezas covariadas, $cov(\Delta_{vap}H, T_{eb}) \neq 0$, ou correlacionadas, $r(\Delta_{vap}H, T_{eb}) \neq 0$, visto que têm a inclinação b da reta ajustada

como uma fonte comum de incerteza (na linguagem dos estatísticos: uma fonte comum de erros) como mostram os dois diagramas de causa e efeito da Figura 3. Na verdade as fontes comuns de incerteza para a entalpia de vaporização e para a temperatura de ebulição são as incertezas das medições da temperatura de equilíbrio e da pressão de vapor de equilíbrio, que são as fontes de incerteza para a inclinação b (Figura 3). Assim por exemplo, calculando a entropia de vaporização

como $\Delta_{\text{vap}} S = \Delta_{\text{vap}} H / T_{\text{eb}}$, o cálculo de sua incerteza usando a LPI da equação 27 deve levar em consideração a $\text{cov}(\Delta_{\text{vap}} H, T_{\text{eb}})$ ou a correlação $r(\Delta_{\text{vap}} H, T_{\text{eb}})$. A demonstração dessa covariância (equação 110S) e correlação (equação 111S) são feitas na seção 3.5. no material suplementar MS1 e suas equações usadas nas planilhas no EXCEL do material suplementar MS2.

Tendo em vista a heteroscedasticidade dos dados de $\ln(p/p^0)$ e ainda desprezando as incertezas do inverso da temperatura uma forma mais adequada para ajustar a reta seria usar o MMQPA ou o MMQPR. Os resultados dos parâmetros da reta ajustados pelos MMQOR, MMOA, MMQPR e MMQPA, todos quatro MMQUV, são mostrados na Tabela 2, assim como os resultados dos cálculos da entalpia de vaporização (equação 34), da temperatura de ebulição normal (equação 35) e suas incertezas (equação 70S e equação 71S), que são realizados da mesma forma como mostrado para o MMQOR acima.

Como apresentado na subseção 3.1.1.3S “Usando o método dos mínimos quadrados não linear ponderado – MMQNLP para ajustar $\Delta_{\text{vap}} H$ e T_{eb} ” no material suplementar MS1, implementamos o MMQNLP, que também é univariado (Figura 1S), usando o comando “solver” do Excel para ajustar diretamente os valores da entalpia de

vaporização ($\Delta_{\text{vap}} H$) e da temperatura de ebulição normal ($T^0 = T_{\text{eb}}$) na forma não linear da equação de Clausius-Clapeyron (equação 32). O resultado desse procedimento iterativo para o conjunto de dados simulados da Tabela 1, partindo de diferentes valores iniciais para verificar a convergência das iterações, levou aos valores médios:

$$\Delta_{\text{vap}} H = (26,544 \text{ J} \pm 0,379) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ e } T_{\text{eb}} = (352,64191 \pm 0,305) \text{ K.}$$

Ver a subseção 3.1.1.3S do MS1 para mais detalhes e discussões sobre esse ajuste de MMQNLP.

Finalmente, a forma mais correta de se fazer uma regressão para determinar os valores de parâmetros ajustados quando há incertezas nas grandezas dos dois eixos é usando o MMQBV. Se aplicamos a equação 23 às incertezas nas duas últimas colunas da Tabela 1 mostradas em todos os pontos da Figura 2, vemos que as incertezas de x propagadas para y (ver legenda da Figura 2S no MS1) não são desprezíveis, o que exigiria a utilização do MMQBV a esses dados. Para esse fim, usamos o software XLGENLINE,³⁵ cujos resultados dos ajustes também se encontram na Tabela 2. Na aba “Cla-Cle CCl4” após a linha 141 do material suplementar MS2 encontramos as cópias das entradas de dados e resultados dos ajustes de MMQO, MMQP e MMQBV feitos usando o

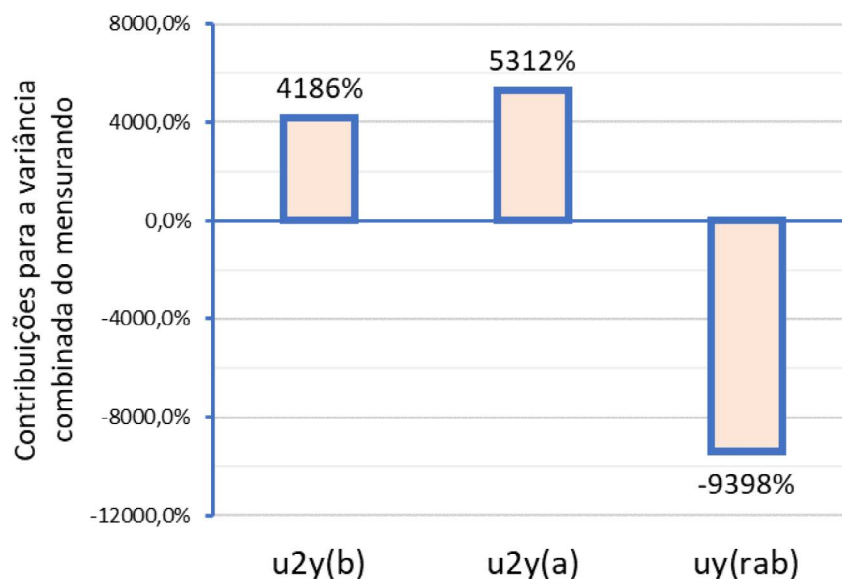


Figura 4. Contribuições percentuais para a variância da temperatura de ebulição, $T_{\text{eb}} = y$, o mensurando. $u_{2y}^2(a)$ contribuição para a variância de T_{eb} devido ao intercepto a ; $u_{2y}^2(b)$ contribuição para a variância de T_{eb} devido à inclinação b ; e $u_y(r_{ab})$ contribuição para a variância de T_{eb} devido à covariância (correlação) entre o intercepto a e a inclinação b . Os valores aqui apresentados, cuja soma totaliza 100, são confirmados pelos resultados da NIST UM no Quadro 1S no material suplementar MS1

XLGENLINE, os dois primeiros confirmando os ajustes feitos pelos comandos do EXCEL ou pelas planilhas de MMQP que montamos no MS2, assim validando essas últimas.

Os valores dos parâmetros da reta ajustados pelos diversos MMQ (Tabela 2) são relativamente semelhantes. Os seis valores estimados para o intercepto e para a inclinação são estatisticamente idênticos ao nível de confiança de 95 % (duas incertezas-padrão). Os valores desses parâmetros determinado pelos MMQP, e em especial pelo MMQPA, são ligeiramente inferiores àqueles dos demais métodos de regressão. As maiores diferenças entre esses ajustes se encontram nos valores das incertezas estimadas por cada um deles. Os MMQP levam a menores incertezas para a entalpia de vaporização e a temperatura de ebulição que o MMQO, mas têm uma tendência a subestimar a entalpia e superestimar a temperatura de ebulição. Isso porque tanto a inclinação como o intercepto são principalmente determinados pelos pontos para baixos $1/T$ em maiores temperaturas, que apresentam menores incertezas na Figura 2, tendendo com isso a baixar a inclinação e o intercepto desse gráfico, mas baixando mais fortemente a inclinação. Como já anunciado na seção 1.1.1 da introdução sobre os MMQUV, o uso de um MMQ absoluto ou de seu análogo relativo não altera os valores dos parâmetros ajustados da reta, e por conseguinte, nem dos valores de entalpia de vaporização, da temperatura de ebulição ou qualquer outra grandeza físico-química obtida somente desses dois parâmetros ajustados. A diferença entre esses ajustes só ocorre nos valores das incertezas $u(a)$ e $u(b)$ dos parâmetros ajustados e de sua covariância $cov(a,b)$, pois nos MMQ relativos a variação dos dados em torno do modelo ajustado, dado pelo desvio padrão residual, é incorporada no cálculo desses valores (mas não no de $r(a,b)$). Assim, desde que as estimativas para as incertezas de medição das grandezas realmente medidas, aqui temperatura e pressão de equilíbrio, sejam minimamente confiáveis, é preferível usar um MMQ absoluto.

Conforme mostra a Tabela 2 os valores da entalpia de vaporização assim como os de temperatura de ebulição normal obtidos dos ajustes de MMQO e MMQBV têm ambos uma boa “veracidade de medição” [VIM §2.14],¹ sendo todos metrologicamente compatíveis, para uma “probabilidade de abrangência”

[VIM §2.37]¹ de 95%, logo, dentro do “intervalo de abrangência” [VIM §2.36]¹ de duas vezes as suas incertezas-padrão, com os respectivos valores de referência do NIST⁴⁰ $\Delta_{\text{vap}}H = (32 \pm 2) \text{ kJ}$ e $T_{\text{eb}} = (349.8 \pm 0,3) \text{ K} = (76,65 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$. Enquanto esses valores obtidos dos ajustes de MMQP são, respectivamente abaixo e acima dos valores de referência para a mesma probabilidade de abrangência, isso pelas mesmas razões elencadas no parágrafo anterior para justificar a maior discrepância nos valores da inclinação e intercepto ajustados pelos MMQP. Para verificar se esse comportamento do MMQP não era apenas relativo aos dados da simulação mostrada na Tabela 1, foram feitas inicialmente dez simulações resultando em uma entalpia média e temperatura de ebulição média de $31,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $349,2 \text{ K}$ com desvios padrão amostrais $3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $2,3 \text{ K}$, respectivamente. Mais dez simulações resultou nos valores médios $30,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $350,3 \text{ K}$ e desvios padrão amostrais $3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $2,3 \text{ K}$, respectivamente, para todos os vinte valores simulados, mostrando que não há a tendência sistemática dos MMQP como a indicada pelos resultados da Tabela 2 baseados na simulação da Tabela 1.

Conclui-se, portanto, que a mais correta forma de se ajustar os dados linearizados heteroscedásticos nos dois eixos desse experimento é utilizando o MMQBV, levando em consideração as incertezas dos dois eixos. Na impossibilidade de se fazer o MMQBV, ou com o intuito de se ensinar o adequado ajuste de dados heteroscedásticos no contexto dos MMQUV, a forma mais adequada é utilizar o MMQP.

4. Conclusão

Consideramos primeiramente as conclusões gerais de caráter conceitual, às quais se seguirão as de caráter específicos dos dados experimentais tratados nesse trabalho.

Esse trabalho mostra que toda vez que medimos duas grandezas y' e x' relacionadas entre elas por uma função não linear e que por meio das mudanças de variáveis $y' \rightarrow y$ ou $x' \rightarrow x$ escrevemos essa relação em uma forma linearizada: $y = \sum a_i x^i$, com $i = 0, 1, 2, \dots$, permitindo a construção de um gráfico das novas variáveis y e x que possa ser ajustado por uma reta ou um polinômio, é necessário propagar as incertezas

$u(x'_i)$ e $u(y'_i)$ das grandezas originalmente medidas y' e x' para as novas grandezas y e x que aparecem no gráfico linearizado antes de se proceder ao ajuste pelos métodos dos mínimos quadrados – MMQ univariados – MMQUV ou bivariados – MMQBV dos parâmetros a e b das retas ajustadas aos modelos linearizados.

As regressões pelos MMQUV ordinário - MMQO ou ponderado – MMQP, assim como o MMQBV podem todos ser realizados considerando como “perfeitamente” conhecidas as incertezas $u(x_i)$ e $u(y_i)$ das variáveis ajustadas nos MMQ absolutos – MMQA (MMQOA, MMQPA e MMQBVA). Alternativamente, pode-se considerar que as incertezas $u(x'_i)$ e $u(y'_i)$ são apenas estimativas das proporções relativas das verdadeiras (populacionais) incertezas dos dados experimentais e usar os MMQ relativos – MMQR (MMQOR, MMQPR e MMQBVR) para seus ajustes. Nesses casos, o desvio padrão residual do ajuste $-s_{res}$ é usado como a incerteza comum a todos os dados, no caso de homoscedasticidade, ou como a incerteza do ponto de peso unitário relativamente ao qual estariam proporcionalmente relacionadas as verdadeiras incertezas heteroscedásticas dos dados ajustados. Assim, o uso dos MMQR incorpora a variabilidade dos dados em torno do modelo ajustado às incertezas dos parâmetros ajustados, por isso esses métodos de ajuste não seriam recomendados para uso quando da escolha de modelos empíricos para representar sinteticamente os dados experimentais, o que não é o caso do presente trabalho no qual os modelos ajustados estão baseados nas teorias da termodinâmica ou da cinética química. Porém os MMQR são preferíveis quando se tem poucos pontos a ajustar e principalmente quando as incertezas-padrão das grandezas realmente medidas x' e y' têm estimativas aproximadas e pouco confiáveis, pois nesse caso, não havendo dúvida sobre a adequação conceitual do modelo (função) ajustada, a própria dispersão dos pontos em torno dela é uma informação útil na estimação das incertezas-padrão dos parâmetros ajustados. De todo modo, não há diferença entre os valores dos parâmetros ajustados entre os pares absoluto e relativo de MMQ do mesmo tipo (MMQOA e MMQOR ou MMQPA e MMQPR ou MMQBVA e MMQBVR) mas tão somente nas incertezas e covariâncias desses parâmetros. Evidentemente há diferenças entre os valores dos parâmetros ajustados entre os MMQO, MMQP e MMQBV pois cada um deles tem um esquema de ponderação

dos pontos diferentes.

Nos experimentos considerados nesse trabalho as incertezas $u(x'_i)$ e $u(y'_i)$ das grandezas x'_i e y'_i , obtidas de medições diretas (pressão de vapor, temperatura, volume de titulante, tempo) e mesmo aquelas obtidas de medição indireta (velocidade inicial, concentração do substrato, intensidade ou vida média de luminescência) podem, em geral, ser consideradas como constantes na pequena faixa de valores medidos, constituindo assim a condição estatística de homoscedasticidade das grandezas experimentalmente medidas. Se as incertezas $u(x_i)$ forem consideradas desprezíveis, quando comparada às incertezas $u(y_i)$ pela relação $3b \times u(x_i) < u(y_i)$ nos dados linearizados (x_i, y_i) , então o método indicado para o ajuste é o MMQP, que é um estimador linear não tendencioso e de menor variância (*best linear unbiased estimator* – BLUE) tendo em vista a heteroscedasticidade das incertezas $u(y_i)$ decorrente da mudança de variável usada na linearização dos modelos. Ao contrário, caso essas incertezas $u(x_i)$ não sejam desprezíveis relativamente às incertezas $u(y_i)$ o MMQBV deve ser preferencialmente utilizado. Evidentemente, o MMQBV leva às maiores incertezas e covariâncias dos parâmetros ajustados e, portanto, às maiores incertezas das grandezas obtidas a partir desses parâmetros ajustados que os MMQUV, mas com isso pode evitar as metrologicamente indesejáveis subestimações dessas incertezas.

Particularmente a implementação incompleta do MMQNLP que realizamos em algumas das planilhas desse trabalho usando o comando “Solver” do EXCEL, não permite a estimação da incerteza-padrão dos parâmetros ajustados, e uma análise sensitiva do comportamento da superfície de resposta da função objetivo soma de quadrados residuais, SQ_{res} , sendo minimizada é aconselhável, para se ter uma ideia da concavidade dessa superfície nas direções dos parâmetros ajustados, e assim de suas incertezas, e para avaliar minimamente a qualidade de convergência desse procedimento iterativo.

Se, como nesse trabalho, obtemos os valores dos parâmetros ajustados a um conjunto de dados por meio de todos esses procedimentos de regressão de MMQ (MMQO, MMQP, MMQBV e MMQNLP), é sempre interessante e conveniente uma análise crítica, e provavelmente um tanto subjetiva, que leve em consideração a quantidade de dados ajustados, a qualidade das incertezas estimadas para os dados originalmente medidos,

uma avaliação visual dos gráficos dos modelos ajustados e toda informação da experiência prévia com o procedimento de medição utilizado, para se optar pelo resultado final a reportar, sem se eximir completamente de considerar a qualidade estatística conceitual de cada um desses procedimentos, tarefa nada simples. Isso é o mais perto que consigo me aproximar da estatística Bayesiana considerando meus poucos conhecimentos.

Existem em geral uma infinidade de funções (modelos) que podem ser adequadamente ajustadas a um conjunto de dados (x,y) , devemos nos orientar por duas premissas básicas, é sempre preferível um modelo resultante do tratamento matemático de alguma teoria conceitual, na falta disso, é preferível o modelo mais simples e com o menor número de parâmetros a ajustar.

Relativamente aos dados tratados nesse trabalho, como as incertezas das variáveis x e y obtidas da linearização são todas heteroscedásticas o procedimento correto para seu ajuste se as incertezas de x forem desprezíveis é o MMQP, mas é recomendável que se faça medições sobre uma faixa extensa de valores de x , pois em geral os pesos dos pontos mais próximos de $x = 0$ são maiores, devido as suas incertezas menores. Isso pode na falta de pontos distantes do eixo y gerar uma tendência no valor do intercepto, pois a reta tenderá a passar mais próxima desses pontos mais próximos do eixo y . Portanto, para o uso dos MMQP é desejável experimentos bem planejados com estimativas razoavelmente confiáveis das incertezas $u(x')$ ou de $u(y')$ das medições diretas. Especialmente porque como os MMQO são casos particulares dos MMQP esses estimam corretamente os parâmetros ajustados e suas incertezas mesmo se usados para dados homoscedásticos.

Entre os diversos ajustes realizados as maiores incertezas para a entalpia de vaporização e para a temperatura de ebulição do tetracloreto de carbono foram 9 % e 1 %, respectivamente, demonstrando que mesmo para incertezas-padrão tão altas quanto 3 K e 10 mmHg para a medição da temperatura e da pressão de vapor ainda é possível obter um bom resultado para os parâmetros termodinâmicos obtidos. Resultados com qualidades metrológicas semelhantes ou melhores, como 1 % para a energia de ativação da hidrólise ácida do acetato de etila, foram obtidas para as demais grandezas físico-químicas

tratadas nos materiais suplementares MS1 e MS2, com exceção do fator de frequência cuja incerteza-padrão, como esperado, foi de 30 %.

Os conteúdos conceituais considerados nesse trabalho não se restringem às medições da físico-química, e são de grande importância para a formação dos profissionais de química, engenharia química, farmácia entre outras áreas técnicas envolvidas em medições, tendo em vista a exigência de reconhecimento metrológico, jurídico e mesmo de segurança pública dos resultados das medições realizadas por esses profissionais. Infelizmente esses conteúdos, embora constituam disciplina histórica dos cursos de engenharia mecânica, não têm sido ensinados nos cursos de graduação acima citados no Brasil.

5. Material Suplementar

Para complementar o artigo, o material suplementar MS1 faz a apresentação dos tratamentos de dados para os dados experimentais de pressão de vapor de equilíbrio (equação de Clausius-Clapeyron) para o tetracloreto de carbono apresentados no livro de Miranta Pinto e Souza⁴ e para o ácido nítrico do livro de Atkins e de Paula;⁶ para a determinação das constantes de velocidade em três temperaturas diferentes, da energia de ativação e do fator de frequência (equação de Arrhenius) para a reação de cinética de primeira ordem (equação de decaimento exponencial) da hidrólise ácida do acetato de etila; para os dados da cinética de primeira ordem (equação de decaimento exponencial) de decomposição do azometano do livro de Atkins e de Paula;⁶ para os dados da velocidade inicial da cinética de reações de catálise enzimática (equação de Michaelis-Menten) e de sua inibição do livro de Atkins e de Paula;⁶ e finalmente, para os dados de extinção (*quenching*) da vida média de fluorescência do estado excitado eletrônico do $[*Ru(bipy)_3]^{2+}$ do livro de Atkins e de Paula,⁶ e de inibição da formação de positrônio em soluções sólidas de Fulgêncio *et al.*³⁹ (equação de Stern-Volmer). O material suplementar MS1 termina generalizando da lei de propagação de incertezas – LPI, apresentando a lei de propagação das covariâncias – LPC, e a utilização do Excel para realizar a regressão pelo método dos mínimos quadrados não linear ponderado – MMQNL.

Planilhas EXCEL com os cálculos de MMQ e de incerteza de medição se encontram nas várias

abas no material suplementar MS2, disponíveis em <http://rvq.s bq.org.br>, com acesso livre. A estrutura dessas abas e os cálculos de MMQ nelas realizados são essencialmente os mesmos, sendo que a única diferença entre eles são os cálculos das incertezas das grandezas medidas x' e y' e das grandezas x e y obtidas por linearização dos modelos físico-químicos, e que de fato estão sendo ajustadas. As primeiras setenta linhas de cada aba, exceto para as abas "Cla-Cle MP S" e "inib Enzim" permitem as simulações de dados experimentais que são ajustados pelos MMQO e MMQP e podem ser usados para elaborar exercícios, questões de avaliações. Se as planilhas forem utilizadas para o ajuste de algum outro dado experimental é aconselhável copiar a aba adequada em um novo arquivo EXCEL, no qual se fará as adaptações necessárias, resguardando a integridade do arquivo original que acompanha o artigo. Nesses casos, especial atenção deve ser tomada nas células que têm equações com endereços de células fixados com o símbolo \$ e estão identificadas com seu conteúdo em cor vermelha, pois em geral elas precisarão ser reprogramadas nessas cópias. Os arquivos dos demais materiais suplementares MS3 e MS4 são os arquivos de configuração da NIST UM para o cálculo pelo método de Monte Carlo das incertezas-padrão combinada da temperatura de ebulição, $u(T_{eb})$, normal do tetracloreto de carbono e da constante de velocidade de segunda ordem, $u(k_r)$, da hidrólise ácida do acetato de etila, respectivamente. Essas duas incertezas foram as duas de cálculo mais complexo assim a concordância entre os valores da NIST UM e aqueles calculados no material suplementar MS2 com as equações desse trabalho é uma boa validação dos procedimentos aqui utilizados. Esses arquivos podem ser carregados na NIST UM, mostrando como foram feitos os cálculos dessas incertezas-padrão combinada.

Agradecimentos

Finalmente, agradeço a tolerância e paciência de minha esposa Maria Beatriz de Almeida nas minhas constantes ausências, especialmente nessa data de seu aniversário 09 de maio de 2020, apesar de estarmos sempre juntos dentro de casa, durante nosso isolamento social contra o coronavírus. Agradeço a todos os meus ex-

alunos de metrologia na graduação e na Pós Graduação no Departamento de Química da UFMG, que mesmo sem saber me motivaram a estudar esse assunto na tentativa de melhor os ensinar. Agradeço também às empresas e órgãos públicos para os quais prestei alguma consultoria em metrologia, pois me trouxeram muitos aprendizados e interessantes desafios, em particular o de harmonizar as exigências do conhecimento científico com as restrições econômicas às quais estão submetidas. Ao colega de grupo de pesquisa Prof. José Caetano Machado, que no início de minha curiosidade pelo assunto metrologia e na época Chefe do Departamento de Química da UFMG, financiou a minha participação no "First Interamerican Workshop on Metrology in Chemistry" organizado pelo INMETRO no Rio de Janeiro entre 3 e 4 de novembro de 1997. O que cristalizou minha convicção na importância do assunto e findou por minha criação da disciplina Metrologia Química no Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG em 2004 e posteriormente a disciplina Introdução à Metrologia as quais lecionei periodicamente até minha aposentadoria em 19 de abril de 2018.

Referências Bibliográficas

- ¹ Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. *Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados* (VIM 2012), 1ª edição Luso-Brasileira, INMETRO: Duque de Caxias, RJ, 2012. [Link]
- ² Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2012*, 1ª edição Brasileira da 1ª edição do BIPM de 2008, INMETRO/CICMA/SEPIN: Duque de Caxias, 2012, [Link]
- ³ EURACHEM/CITAC Guide CG 4; *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, QUAM:2012. P1; Ellison, S. L. R.; Rosslein, M.; Williams, A. eds; 3rd ed. EURACHEM/CITAC: Europe Union, 2012. [Link]
- ⁴ Miranda-Pinto, C. O. B.; Souza, E.; *Manual de trabalhos práticos de físico-Química*, Editora UFMG: Belo Horizonte, MG, Brasil, 2006.
- ⁵ Rangel, R. N.; *Práticas de físico-Química*, 3a ed., Editora Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
- ⁶ Atkins, P; de Paula, J; *Físico Química*, Volume 1 e 2, 10ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editora – LTC: Rio de Janeiro, 2017

- ⁷ Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, 4ª edição, Bookman: Porto Alegre, 2010.
- ⁸ Bevington, P. R.; Robinson, D. K.; *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3rd edition, McGraw-Hill: New York, 2003.
- ⁹ Chui, Q. S. H. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2007**, *18*, 424. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Draper, N. R.; *Applied Regression Analysis*, 3th ed., John Willey & Sons: New York, 1998.
- ¹¹ Hamilton, W. C.; *Statistics in Physical Sciences. Estimation, hypothesis testing, and least squares*, Ronald: New York, 1964. [[Link](#)]
- ¹² Helene, O.; *Método dos Mínimos Quadrados com Formalismo Matricial*, 2ª edição, Editora Livraria da Física: São Paulo, 2013.
- ¹³ Helene, O. A. M.; Vanin, V. R.; *Tratamento estatístico de dados em física experimental*, 2ª edição, Editora Blucher, São Paulo, 1991. [[Link](#)]
- ¹⁴ Lira, I. Curve adjustment by the least-squares method, *Metrologia*, **2000**, *37*, 677. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Lira, I. *Evaluating The Measurement Uncertainty, Fundamentals and practical Guidance*, Institute of Physics, Bristol, 2002.
- ¹⁶ Lira, I. Probabilistic and least-squares inference of the parameters of a straight-line model, *Metrologia* **2007**, *44*, 379. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J. & Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics – Part A*, Elsevier: Amsterdam, 1997.
- ¹⁸ Meier, P. C.; Zund, R. E.; *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2nd edition, John Willey & Sons Inc: New York, 2000.
- ¹⁹ Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th edition, Pearson Education, Prentice Hall, Harlow: London, 2005.
- ²⁰ Montgomery, D. C.; Peck, E. A.; Vining, G. C.; *Introduction to Linear Regression Analysis*, 4th ed., John Willey & Sons: Hoboken, 2006.
- ²¹ Montgomery, D. C.; Runger, G. C.; *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiro*, 2ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2003.
- ²² Montgomery, D. C.; Runger, G. C.; Hubele, N. F.; *Estatística Aplicada à Engenharia*, 2ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2004.
- ²³ Oliveira, E. C.; Aguiar, P. F; *Química Nova* **2013**, *36*, 885. [[Link](#)]
- ²⁴ Vuolo, J. H.; *Fundamentos da teoria de erros*, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996. [[Link](#)]
- ²⁵ Wapole, R. E.; Myers, R. H.; Myers, S. L.; Ye, K.; *Probabilidade e Estatística para engenharia e ciências*, 8ª ed. Pearson Prentice Hall: New York, 2009.
- ²⁶ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. a.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- ²⁷ Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2003.
- ²⁸ Ellison, S. L. R.; Barwick, V. J.; Farrant, T. J. D; *Practical Statistics for the Analytical Scientist, A Bench Guide*, 2nd edition, RSC Publishing: Cambridge, 2009.
- ²⁹ Kariya, T; Kurata, H.; *Generalized Least Squares*, John Wiley & Sons: Chichester, 2003.
- ³⁰ Taylor, J. R.; *An Introduction to Error analysis the Study of Uncertainties in Physical Measurements*, Second Edition, University Science Books: Sausalito, 1982.
- ³¹ Bonamente, M; *Statistics and Analysis of Scientific Data*, Second Edition, Springer, New York, 2017.
- ³² (a) Sayago, A.; Boccio, M.; Asuero, A. G. Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression: The Least Squares Postulates. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2004**, *34*, 39. [[CrossRef](#)] (b) Sayago, A.; Asuero, A. G. Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression: Part II. Testing for Homogeneity of Variances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2004**, *34*, 133. [[CrossRef](#)] (c) Asuero, A. G.; González, G. Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression. III. Weighting Data. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2007**, *37*, 143. [[CrossRef](#)] (d) Asuero, A. G.; Bueno, J. M. Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression. IV. Transforming Data. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2011**, *41*, 36. [[CrossRef](#)]
- ³³ <https://pt.wikipedia.org/wiki/Hessiano>, Acesso em: 5 julho 2020.
- ³⁴ Smith, I.; NPL Report MS 11, “Software for determining polynomial calibrations by generalised least squares: user manual”, December 2010, ISSN 1754-2960. National Pyphysical Laboratory – NPL, Division of Enabling Metrology, Mathematics and Scientific Computing Group, [[Link](#)]
- ³⁵ Albertazzi G. Jr., A; Sousa, A. R.; *Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial*, 2ª edição, Editora Manole:, Barueri, 2017. [[Link](#)]

³⁶(a) Magalhães, W. F. Comentários sobre o trabalho “estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de ϵ -caprolactama com determinação por CG-DIC”. *Química Nova* **2014**, *37*, 1732. [[CrossRef](#)]. (b) Campino de la Cruz, M. H. C.; Rodrigues, J. M.; Couto, P. R. G.; Cunha, V. S.; Bremser, W. Estimativa da Incerteza de Medição em Análise Cromatográfica: Abordagem Sobre a Quantificação de Carbamato de Etila em Cachaça. *Química Nova* **2010**, *33*, 1578. [[Link](#)]

³⁷ Pinto, M. C. F.; Magalhães, W. F. Estimação da Incerteza de Medição de um Procedimento Analítico Gravimétrico Aplicado à Hidrossedimentologia Fluvial - Um Exemplo Didático para o Ensino de Metrologia Química nos Cursos Técnico e de Graduação em Química *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 780. [[CrossRef](#)]

³⁸ Pereira, M. C.; Magalhães, W. F.; Maurício A. Q. *Manual de garantia da qualidade analítica*, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento; Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA/ACS, 2011. [[Link](#)]

³⁹ Fulgêncio, F.; de Oliveira, F. C.; Windmüller, D.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; de Sá, G. F.; Magalhães, W. F.; Machado, J. C. Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional Tb³⁺-xEu²⁺(dpm)₃ solid solutions studied by optical and positron annihilation spectroscopies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 9996. [[CrossRef](#)]

⁴⁰ National Institute of Standardization and Technology – NIST. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56235&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>>, Acesso em: 5 julho 2020.