
Erros e incerteza analítica na análise de alimentos

Josiane Bartz, Mirian Ribeiro Galvão Machado

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-11-4.c5>

Em uma situação real, típica dos laboratórios, os resultados irão diferir de seus valores de referência como consequência do efeito de *erros* oriundos de diferentes fontes durante uma medição.

Na química analítica, a palavra "erro" é usada em termos gerais para se referir a alterações nas informações fornecidas e descrever diferenças entre o valor mantido como verdadeiro e um resultado individual ou entre as médias de vários resultados ou entre os resultados. Um erro pode, portanto, ser atribuído a um resultado ou a um processo analítico.

Os erros podem ser aleatórios, sistemáticos ou grosseiros, dependendo do tipo de referência utilizada, da magnitude (grande ou pequena) e da propriedade analítica em questão.

1. Erros aleatórios ou indeterminados

Decorrem de flutuações experimentais típicas e variam de maneira imprevisível e, portanto, não podem ser localizados e corrigidos. Entretanto podem ser submetidos a um tratamento estatístico que permite saber qual o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas, pois eles devem seguir uma distribuição normal (distribuição de Gauss). Surgem quando o mesmo analito é submetido a várias determinações em uma mesma amostra ou, simplesmente, quando a mesma medição é feita várias vezes.

Os erros aleatórios variam em magnitude (raramente é muito grande) e resultam em superestimação ou subestimação, dependendo se elevam os dados acima ou abaixo da média. Pode ser atribuído a resultados individuais ou a um método/processo. A referência para o cálculo desse tipo de erro é a média aritmética de uma série de determinações.

Erros aleatórios estão relacionados à incerteza específica, que influencia a precisão do processo analítico e estabelece um intervalo de confiança em torno da média dos resultados, conseqüentemente, possui um sinal variável (\pm).

2. Erros sistemáticos ou determinados

São devidos a alterações operacionais bem definidas, como uma falha no processo analítico (como por exemplo: pipetas descalibradas, presença de interferentes na amostra, filtração incompleta, reagente ou soluções deterioradas, etc.) e podem, portanto, ser determinados. Podem ser constantes ou proporcionais, caso dependam ou não da concentração do analito. Além disso, eles podem ser atribuídos a um resultado individual ou a um método. Erros sistemáticos influenciam a exatidão de um resultado e são definidos em termos de um valor de referência mantido como verdadeiro (por exemplo, o valor de um material de referência certificado).

Os erros sistemáticos podem ser agrupados em:

1) Erros de método: quando se realiza uma análise costuma-se seguir ou adaptar um procedimento ou método retirado da literatura. Entretanto, a realização de análises segundo um determinado método pode induzir a erros, inerentes ao próprio método, não importando quão cuidadosamente se trabalhe. Por exemplo, quando se faz uma análise volumétrica usando-se um indicador inadequado comete-se um erro que só será corrigido trocando-se o indicador usado.

Os erros inerentes a um método são provavelmente os mais sérios dos erros determinados, pois são aqueles devidos a solubilidade dos precipitados, a coprecipitação e pós-precipitação e a decomposição ou higroscopicidade da forma de pesagem. Em volumetria, cita-se o uso impróprio de indicadores e a aplicação do método a concentrações inadequadas.

2) Erros operacionais: consistem naqueles diretamente interligados às atividades rotineiras da logística, como falhas em processos, informações, equipamentos e comunicação precária. São geralmente devidos à ignorância, falta de cuidado e/ou limitação do analista, tais como, identificar a mudança exata da cor de um indicador em uma titulação, pesagem de cadinhos ainda quentes, calibrações incorretas, limpeza ineficiente da vidraria, identificação imprópria de amostra ou,

ainda, falta de cuidados específicos na preservação de amostras perecíveis, erros na execução de cálculos e/ou interpretação dos resultados, etc.

Alguns erros pessoais também podem ser considerados como precursores de *erros Indeterminados* já que escapam ao controle do observador afetando os resultados de um modo aleatório como é o caso específico das perdas e/ou contaminações ocorridas durante os processos de evaporação e/ou secagem de substâncias contidas em béqueres descobertos. Nesta classe de erros operacionais também está incluso o erro de pré-julgamento do analista, que tende a escolher o resultado que lhe é mais favorável ou ainda, a “forçar” resultados para que estes se aproximem a valores pré-concebidos.

3) Erros instrumentais ou devido a reagentes: estes erros podem ter origem no próprio instrumento de medida (fatores internos), tais como o uso de equipamentos ou vidraria volumétrica não aferidos, descalibrados ou com resolução incompatível com a medida a ser feita, ou em fatores ambientais (fatores externos), tais como a instalação de equipamentos sensíveis em salas sujeitas a variações de temperatura, umidade e poeira. Os instrumentos tendem a se deteriorar com o tempo sendo necessário a sua manutenção como frequentes padronizações e calibrações de modo a evitar e/ou monitorar este desgaste. Reagentes impuros ou contaminados também constituem uma fonte séria de erro sistemático em uma análise.

4) Erros grosseiros

São erros positivos ou negativos que introduzem alterações graves nos resultados e podem ser facilmente detectados e evitados. Além disso, eles não requerem tratamento especial - os resultados em questão são simplesmente rejeitados, embora regras estatísticas possam ser utilizadas para esse fim.

São essencialmente erros sistemáticos, mas consideravelmente maiores em magnitude. Por exemplo, a perda de líquido decorrente do derramamento durante um processo de transferência para outro recipiente, ou a existência de algum interferente no hidróxido de amônio que reagisse com Fe^{3+} e impedisse sua precipitação quantitativa numa análise gravimétrica de Fe^{3+} , seriam causas gravíssimas de erro que impossibilitaram o uso dos resultados finais dessas análises.

3. Incerteza analítica e expressão de resultados

Uma vez que os processos de medição química estão inevitavelmente sujeitos a erros, a diferença entre cada resultado individual e o valor real de uma medição estará sujeita a uma incerteza. A estimativa dessa incerteza permite comparar dados e ajuda a tomar decisões sobre a significância estatística da diferença entre uma medição e um valor de referência relevante. Assim, a determinação da incerteza não implica que se coloquem dúvidas sobre a validade de uma medição, pelo contrário, o conhecimento da incerteza confere maior confiança na validade de um resultado.

A incerteza analítica compreende, em geral, muitos componentes. Portanto, é necessário determinar as fontes e os valores que podem agregar incerteza para as etapas específicas durante uma análise. Alguns destes componentes podem ser avaliados a partir da distribuição estatística dos resultados de séries de medições e podem ser caracterizados por desvios padrão. Uma declaração de incerteza é uma estimativa quantitativa dos limites, dentro dos quais o valor real é previsto se situar.

Qualquer resultado obtido para uma amostra ou uma série de medições em um processo analítico deve ser acompanhado por sua incerteza específica (ou por um intervalo de confiança) que representa a probabilidade do resultado estar nesse intervalo com um determinado nível de confiança (por exemplo, 95%) ao se repetir o processo analítico. O resultado, neste caso, configura a média de n resultados individuais obtidos pela execução do processo analítico n vezes em n alíquotas independentes. A incerteza específica, I_R , é o intervalo em torno do resultado em que existe uma determinada probabilidade de que um dos valores no intervalo seja obtido quando o processo analítico for repetido.

A incerteza analítica pode ser estimada estatisticamente através do cálculo de desvio-padrão ou da variância, medidas que dão uma ideia da dispersão de uma distribuição de dados. Um valor alto para a variância (ou desvio padrão) indica que os valores observados tendem a estar mais distantes da média, ou seja, sua distribuição é mais “dispersa”.

Assim, matematicamente, a I_R é o produto de uma constante k dependente do grau de confiança do intervalo e do desvio padrão de um conjunto de n resultados obtidos para uma amostra ou processo analítico (Figura 1). Os valores de k necessários para calcular a incerteza específica são tabulados.

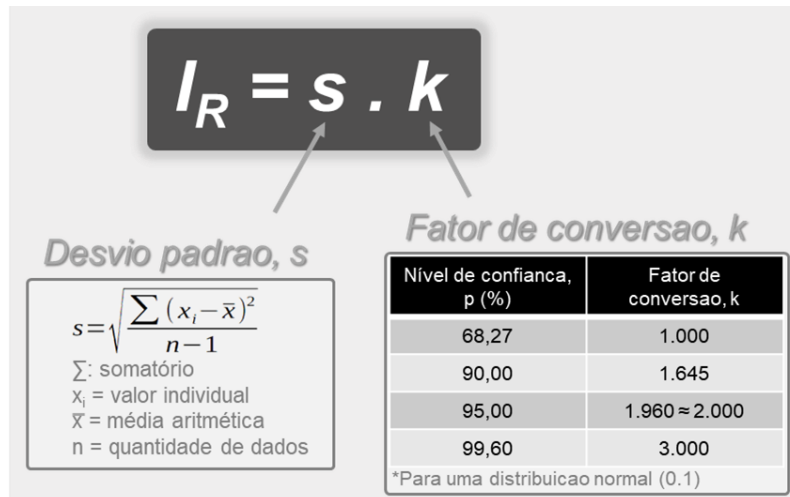


Figura 1. Expressão matemática e variantes envolvidas no cálculo da incerteza específica de um resultado, IR.

4. Número de algarismos significativos e arredondamento

Expressar adequadamente um resultado e sua incerteza específica implica o uso de um número apropriado de algarismos significativos de modo que apenas o último algarismo seja duvidoso. Este valor pode ser obtido diretamente (como na pesagem, determinação de um volume), ou indiretamente (a partir de cálculos). Os algarismos significativos de um dado (resultado) serão todos os seus números relevantes que são confiáveis mais o primeiro que está sujeito a alguma incerteza.

O número de algarismos significativos não depende do número de casas decimais. Por exemplo, no caso dos números: 0,002060; 0,2060; 2,060; 20,60; 206,0; e 2060, todos possuem 4 algarismos significativos visto que o algarismo zero é apenas significativo quando se encontra no meio de um número, ou no seu final, quando está associado a uma determinada medida. Para determinar quantos algarismos significativos existem em um número, o número deve ser “lido” da esquerda para a direita até chegar ao primeiro algarismo que não é zero. Esse algarismo e todos os subsequentes são chamados de significativos.

Para se evitar ambiguidade e facilitar a interpretação, é conveniente expressar resultados múltiplos de uma potência de dez (positiva ou negativa) em notação exponencial. Por exemplo, o número 730 possui 3 algarismos

significativos mas ficará com apenas 2 algarismos significativos quando expresso em notação exponencial: $7,3 \cdot 10^2$.

Quando dados contendo diferentes números de algarismos significativos são adicionados, subtraídos, multiplicados ou divididos, geralmente são dois os pontos a se considerar:

- 1) O resultado final nunca deve conter mais algarismos significativos do que o dado inicial com o menor número de algarismos significativos;
- 2) Os dados iniciais não devem ser arredondados (o arredondamento deve ser adiado até que o resultado final seja calculado).

O **arredondamento** é uma necessidade frequente quando o dígito incerto de um número é seguido por outros. Se o dígito à direita for **maior que 5**, o dígito incerto é aumentado em um (por exemplo, 3,248 é arredondado para 3,25); se for **inferior a 5**, o dígito não é alterado (por exemplo, 3,242 é arredondado a 3,24); finalmente, se for **exatamente 5**, o dígito é arredondado para o número par mais próximo (por exemplo, 9,65 se torna 9,6 e 4,75 é arredondado para 4,8).

Deve ser lembrado que o número de algarismos significativos de um resultado é estritamente dependente do valor de *incerteza* calculado para este. A anotação da determinação exige a apresentação do valor da incerteza com no máximo dois dígitos significativos e um resultado com a mesma precisão (mesmo número de algarismos após a vírgula) que o valor da *incerteza*. Este requisito frequentemente torna necessário arredondar os valores obtidos para o número apropriado de algarismos.

5. Expressando um resultado analítico

Com os conceitos de incerteza analítica, algarismos significativos e arredondamento já elucidados, o exemplo da Figura 2 permite visualizar em detalhes todos os cálculos envolvidos na determinação de um resultado e sua incerteza específica para um conjunto de dados.

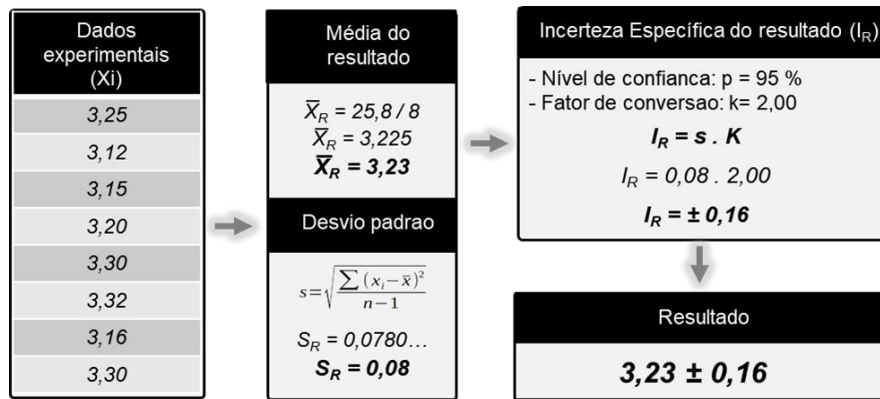


Figura 2. Cálculos e expressão de um resultado analítico e sua incerteza específica.

Nesse exemplo, 8 alíquotas de uma mesma amostra são submetidas a um processo analítico e os dados obtidos são usados para calcular uma média e seu desvio padrão. O fator de conversão tabulado para k no nível de confiança de 95% é usado para calcular a incerteza específica (arredondado para o mesmo número de algarismos significativos que os dados experimentais). A incerteza específica é então usada para calcular a média dos resultados na tabela, que é arredondada para o mesmo número de algarismos significativos que a incerteza específica. Ou seja, a incerteza específica define os limites para o resultado, aplicando as regras usuais de arredondamento.

6. Relações entre erros, exatidão e precisão na expressão de resultados analíticos

Na Figura 3 visualiza-se como expressar um resultado analítico e sua correlação com os erros e propriedades analíticas. A exatidão é a propriedade de um resultado que surge a partir da comparação com um valor de referência (por exemplo, um valor certificado ou um padrão), enquanto a precisão é uma propriedade do processo analítico e é expressa em termos da *incerteza específica* que acompanha este resultado.

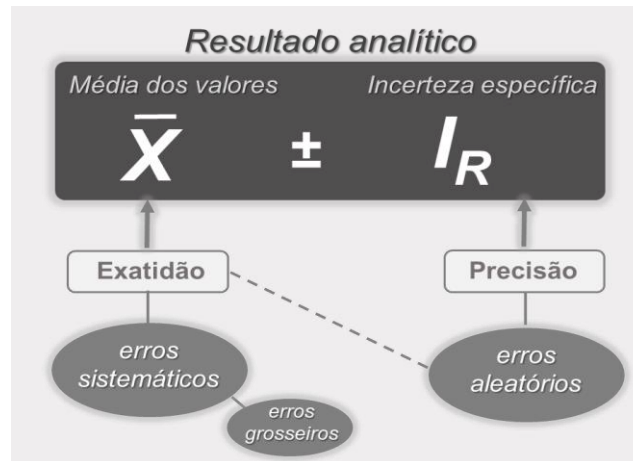


Figura 3. Expressão correta de resultados quantitativos e sua correlação com erros e as propriedades analíticas.

Como pode ser visto, os erros influenciam a exatidão e a precisão e, portanto, os resultados e a sua incerteza específica. Erros sistemáticos e grosseiros têm um impacto direto na exatidão e fazem com que os resultados se afastem em qualquer direção do valor de referência. Erros aleatórios influenciam principalmente a precisão e se materializam em incertezas específicas. Por serem a fonte de diferenças entre os resultados para o mesmo processo analítico, eles também podem ter um impacto indireto na exatidão de um resultado que representa a média de uma série de dados.

Logo, a precisão é essencial para caracterizar completamente a exatidão, pois restringe o resultado a um intervalo de confiança bem definido.

Tal correlação é melhor exemplificada pelo exemplo da Figura 4 onde a exatidão e precisão de dois métodos, A e B, podem ser comparados usando o valor de um material de referência certificado (MRC) e seu intervalo de confiança como parâmetro.

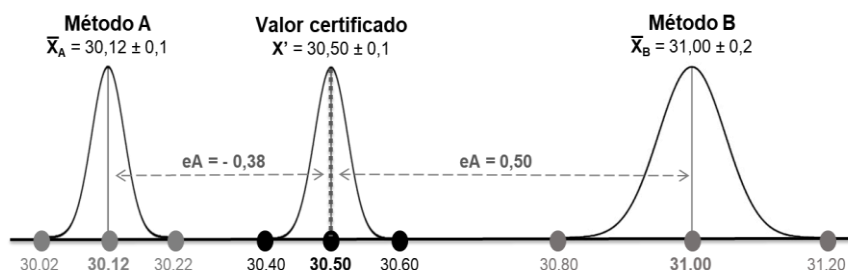


Figura 4. Comparação entre exatidão e precisão entre diferentes métodos.

Para determinar se os resultados são exatos, é necessário considerar a incerteza específica para o MRC e para os resultados de cada método. Se os resultados estiverem dentro do intervalo de incerteza do MRC, eles serão exatos. Se, pelo contrário, nenhum dos resultados estiverem dentro desse intervalo, será necessário verificar se as incertezas específicas dos métodos compartilham alguma região com a do MRC. No exemplo, nenhum dos resultados ou seus respectivos intervalos de incerteza se enquadram no intervalo de incerteza do MRC.

Portanto, como mostrado no exemplo, nenhum dos resultados é exato. No entanto, embora nenhum dos resultados seja exato, os dois podem ser comparados para identificar qual está mais próximo do valor de referência (a partir do cálculo da diferença entre o erro absoluto de cada método e do MRC). Como pode ser visto pela diferença/distância entre os erros absolutos calculados, o resultado do método A é mais exato que o do método B porque sua média está mais próxima a do valor do MRC (0,3 vs. 0,5).

Já para identificar o método mais preciso é necessário comparar a largura dos intervalos de incerteza para os resultados. Como a precisão está inversamente relacionada à dispersão, o método que exibe um intervalo mais amplo (ou seja, maior dispersão em seus resultados) será menos preciso. Como o método A tem uma incerteza específica menor que o método B (0,1 vs. 0,2), o primeiro é mais preciso que o segundo.

7. Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Guia para qualidade em química analítica: Uma assistência à habilitação**. Brasília, 2005. 74 p.

CASES, M. V.; LÓPEZ-LORENTE, A. I.; LÓPEZ-JIMÉNEZ, M. Á. **Foundations of Analytical Chemistry**. Cham: Springer International Publishing, 2018. 487 p.

EMONS, H.; HELD, A.; ULBERTH, F. Reference materials as crucial tools for quality assurance and control in food analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 153-143, 2006.

FARRANCE, I.; FRENKEL, R. Uncertainty of measurement: a review of the rules for calculating uncertainty components through functional relationships. **The Clinical Biochemist Reviews**, v. 33, n. 2, p. 49-75, 2012.

FRAGA, H. C. de J. R.; FUKUTANI, K. F.; CELES, F. S.; BARRAL, A. M. P.; OLIVEIRA, C. I. de. Avaliação da implementação de um sistema de qualidade

em um laboratório de pesquisa básica: viabilidade e impactos. **Einstein**, v. 10, n. 4, p. 491-497, 2012.

GONÇALVES, E. B.; ANTONIASSI, R. Incerteza em resultados analíticos e verificação de conformidade de qualidade de alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 4, p. 917-927, 2010.

ISO/IEC 17025: **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**. 1.ed. Geneva, 2017. Disponível em: <https://www.iso.org/files/live/sites/isoorg/files/store/en/PUB100424.pdf>. Acesso em: 13/04/2022.

KONIECZKA, P. The role of and the place of method validation in the quality assurance and quality control (QA/QC) system. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 37 n. 3, p. 173-190, 2007.

LYN, J. A.; RAMSEY, M. H.; FUSSELLB, R. J.; WOOD; R. Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. **The Royal Society of Chemistry**, v. 128, p. 1391-1398, 2003.

MILLER, J., N.; MILLER, J., C; MILLER, Robert D. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 7.ed. Harlow, 2018. 312 p.

PAULA, A. P. de S. de; CUSTÓDIO, F. B. Programas da qualidade em laboratórios de análises microbiológicas de alimentos: percepção dos benefícios e dificuldades na implantação. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 6, p. 4622-4630, 2019.

RAMOS, L. Basics and advances in sampling and sample preparation. IN: PICO, Y. (org.). **Chemical analysis of food: Techniques and applications**, 2.ed. Madrid, 2020. 884 p.

SOUZA, G. B.; SOBRINHO, M. R.; BOZA, Y. (ed.) **Validação de métodos para análise de alimentos: enfoque em análise centesimal**. 1.ed. São Paulo: REMESP, 2016. 123 p.

SOUZA, A. C. de; ALEXANDRE, N. M. C.; GUIRARDELLO, E. de B. Propriedades psicométricas na avaliação de instrumentos: avaliação da confiabilidade e da validade. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 26, n. 3, p. 649-659, 2017.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 145-196, 2006.

VALCÁRCEL, M.; CHRISTIAN, G. D.; LUCENA, R. Teaching social responsibility in analytical chemistry. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 6152-6161, 2013.