

MODELO DA CHAVE DE CORREÇÃO - PROVA ESCRITA

AREA: 07 – Química Analítica

ITENS DA QUESTÃO	POSSIVEL RESPOSTA QUANTO AO CONTEÚDO
<p>QUESTÃO 01: (2,0 pontos)</p> <p>Descreva os diferentes tipos de interferências que podem ocorrer em análises realizadas por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), apresentando exemplos e discutindo estratégias para a minimização dessas interferências.</p>	<p><u>Quanto à forma:</u></p> <p>O texto deve ser dissertativo, com viés descritivo e argumentativo; deve apresentar posicionamento claro, coerente/coesão e objetivo em relação ao solicitado na questão; deve apresentar conceitos, argumentos e ideias; deve evidenciar as contribuições teóricas, levando em consideração as referências indicadas e outras referências, se assim preferir. De atender as normas ortográficas e gramaticais.</p> <p><u>Quanto a conteúdo:</u></p> <p>O(A) candidato(a) deve descrever/discutir os seguintes aspectos que diferenciam os dois tipos de análise envolvendo a Espectrometria de Absorção Atômica (F AAS e GF AAS), bem como as possíveis fontes de interferência na análise. São eles:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Interferências espectrais (sobreposição de linhas de absorção, absorção molecular ou espalhamento da radiação, radiação de fundo (background). Estratégias de minimização: correção de fundo (lâmpada de deutério, efeito Zeeman); escolha de outro comprimento de onda; melhor preparo da amostra). 2. Interferências químicas: Formação de compostos

	<p>refratários; reações do analito com componentes da matriz; Influência da temperatura de atomização. Estratégias de minimização: Uso de agentes liberadores e protetores; modificadores químicos (especialmente em GF AAS); ajuste da composição da chama ou do programa de aquecimento.</p> <p>3. Interferências físicas: Viscosidade, densidade e tensão superficial; efeito da matriz na nebulização (F AAS); distribuição da amostra no tubo de grafite (GF AAS). Estratégias de minimização: Diluição da amostra; Ajuste da matriz do padrão (casamento de matriz); Uso do método de adição de padrão.</p> <p>4. Interferências de ionização: Equilíbrio entre átomos neutros e íons; influência da temperatura elevada. Estratégias de minimização: Uso de supressores de ionização; escolha adequada da chama.</p> <p>Este item está relacionado com tópico 7 - Espectroscopia Atômica (Anexo V), balizando nas referências 1 e 2 (Anexo V).</p>
<p>QUESTÃO 02: (2,0 pontos)</p> <p>Tem-se um minério constituído por sulfato ferroso ($FeSO_4$) e sulfeto férrico (Fe_2S_3). Para determinar a composição desse minério, o analista elaborou a amostra, eletrodepositando todo ferro contido na amostra na forma de ferro metálico e convertendo todo o enxofre contido na amostra em sulfato (SO_4^{2-}), usando um método espectrofotométrico com a seguinte curva de calibração:</p> $C_{sulfato} = 84,5 \times A + 16,4 \quad \text{onde } C \text{ é a concentração em } g.L^{-1} \text{ e } A \text{ é a absorbância}$ <p>Na determinação, ele utilizou 125 mg da amostra, obtendo 50,3 mg de ferro metálico eletrodepositado. Todo enxofre foi</p>	<p><u>Quanto à forma:</u></p> <p>O texto deve ser assertivo, com viés descritivo e argumentativo; deve apresentar posicionamento claro, coerente/coesão e objetivo em relação ao solicitado na questão; deve apresentar conceitos, argumentos, cálculos devidos e ideias, tudo balizado na literatura, levando em consideração as referências indicadas e outras referências, se assim preferir. De atender as normas ortográficas e gramaticais.</p> <p><u>Quanto a conteúdo:</u></p> <p>O(A) candidato(a) deve considerar, a partir das relações estequiométricas, o número de mols de sulfato ferroso e sulfeto</p>

<p>convertido a sulfato, obtendo 1,0 ml de solução que foi submetida ao método espectrofotométrico, resultando numa absorbância igual a 0,963.</p> <p>Qual o percentual, em massa, de sulfato ferroso e de sulfeto férrico na amostra? Apresente todos os cálculos utilizados para obtenção das respostas.</p>	<p>férrico contido na amostra para determinar a massa de ferro eletrodepositado e a massa de sulfato produzida. Portanto, temos as seguintes expressões:</p> $n_{FeSO_4} = x \quad n_{Fe_2S_3} = y$ $m_{Fe} = 56x + 112y \quad m_{SO_4^{2-}} = 96x + 288y$ $C_{sulfato} = 84,5 \times A + 16,4 \quad C_{sulfato} = 84,5 \cdot 0,963 + 16,4 \quad C_{sulfato} = 97,7735 \text{ g} \cdot L^{-1}$ <p>Como a solução produzida e analisada tem 1,0 mL, conclui-se que a massa de sulfato produzida no processo é igual a 97,7735 mg. Com isso, tem-se duas equações:</p> $50,3 = 56x + 112y \quad 97,7735 = 96x + 288y$ <p>Resolvendo o sistema de equações, temos:</p> $x = 0,6577 \text{ mmol de } FeSO_4 \quad m_{FeSO_4} = 0,6577 \text{ mmol} \cdot 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad m_{Fe} = 99,97 \text{ mg}$ $y = 0,1202 \text{ mmol de } Fe_2S_3 \quad m_{Fe_2S_3} = 0,1202 \text{ mmol} \cdot 208 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad m_{Fe_2S_3} = 25,00 \text{ mg}$ <p>Considerando que a massa inicial da amostra é de 125 mg, a composição em massa é igual a 80% de $FeSO_4$ e 20% de Fe_2S_3.</p> <p>Este item está relacionado com tópico 2 - Gravimetria (Anexo V), balizando-se nas referências 1, 3, 4 e 5 (Anexo V).</p>
<p>QUESTÃO 03: (2,0 pontos)</p> <p>O Molibdênio (Mo) é um elemento traço presente no solo, encontrado naturalmente, em pequenas concentrações, de até 100 mg kg⁻¹ sem prejudicar o crescimento vegetal da área, e é principalmente absorvido pelos vegetais na forma de íons molibdatos (MoO₄²⁻). Na literatura, há diversas formas de determinar a presença de molibdênio em amostras de origem vegetal, uma delas pode ser feita pelo método catalítico da reação do Iodeto de potássio (KI) e peróxido de hidrogênio</p>	<p><u>Quanto à forma</u></p> <p>O texto deve ser assertivo, com viés descritivo e argumentativo; deve apresentar posicionamento claro, coerente/coesão e objetivo em relação ao solicitado na questão; deve apresentar conceitos, argumentos, cálculos devidos e ideias, tudo balizado na literatura, levando em consideração as referências indicadas e outras referências, se assim preferir. De atender as normas ortográficas e gramaticais.</p> <p><u>Quanto a conteúdo:</u></p>

(H₂O₂), potencializada pela solução Brij®, no qual, o molibdênio forma um complexo colorido e passível de leitura em espectrofotômetro na região do UV-Visível. Em uma análise de amostras de solo, 5,00 mL de uma solução de íons molibdatos apresentou uma absorbância (A) de 0,480, absorvidade molar (ϵ) de $3,73 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, no comprimento de onda (λ_{max}) de 420 nm, em uma cubeta de 1,00 cm de comprimento. A partir destes dados, determine:

- A transmitância (%) da solução analisada.
- A concentração da amostra analisada (mol L^{-1}) da solução analisada.
- Para obtenção da amostra analisada foram necessárias três diluições consecutivas, fator 2. Determine a concentração real de íons molibdatos presentes na amostra de solo analisada.

O(A) candidato(a) deve ser capaz de responder os subitens da seguinte forma:

- (0,50 pontos) Sabendo-se que há uma relação matemática entre Absorbância (A) e Transmitância (T), dada por:

$A = -\log T$ ou $T = 10^{-A}$ e que $\%T = T \times 100$, temos que o valor da %T será igual:

$$\%T = (10^{-A}) \times 100 = (10^{-0,480}) \times 100 = 33,1 \%$$

- (1,00 ponto) A concentração da amostra analisada pode ser obtida pela Equação de Lambert-Beer, dada por:

$A = -\log T = \epsilon \times [] \times b$ sendo: [] – concentração em mol L^{-1} e b caminho ótico e ϵ coeficiente de absorvidade molar. Substituindo os valores e fazendo um rearranjo na expressão, temos que:

$$[] = \frac{A}{\epsilon \times b} = \frac{0,480}{(3,73 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}) \times (1,00 \text{ cm})} = 1,29 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

- (0,50 pontos) Como foram realizadas três diluições sucessivas (fator 2), isso significa que houve uma redução na concentração da amostra por um fator total de 1/8. Por esse raciocínio, teremos que a concentração da amostra original é dada por:

$[]_{analisada} = []_{real} \times F_{total}$, disso temos que:

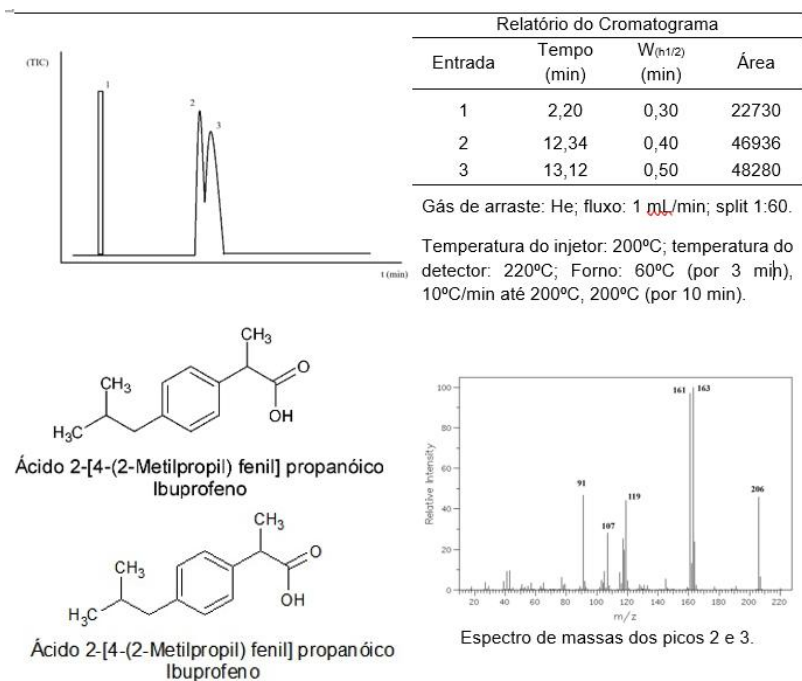
$$1,29 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = []_{real} \times \frac{1}{8} \rightarrow []_{real} = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Este item está relacionado com o tópico 5 - Espectroscopia na

região do Infravermelho; UV-visível (Anexo V), balizando-se nas referências 1, 2, 3, 4 e 6 (Anexo V).

QUESTÃO 04: (2,0 pontos)

O cromatograma (GC-MS) apresentado abaixo foi obtido a partir de uma amostra pura de ibuprofeno ($C_{13}H_{18}O_2$) dissolvida em diclorometano (CH_2Cl_2). Com as informações apresentadas e sabendo que o laboratório, no qual a corrida cromatográfica foi realizada, dispõe apenas de quatro colunas cromatográficas (fases estacionárias: 100% dimetilpolisiloxano; 5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; β -Ciclodextrina; e Carbowax-40), responda ao que se pede.



Responda, explicando cada um dos itens abaixo:

Quanto à forma

O texto deve ser assertivo, com viés descritivo e argumentativo; deve apresentar posicionamento claro, coerente/coesão e objetivo em relação ao solicitado na questão; deve apresentar conceitos, argumentos, cálculos devidos e ideias, tudo balizado na literatura, levando em consideração as referências indicadas e outras referências, se assim preferir. De atender as normas ortográficas e gramaticais.

Quanto a conteúdo:

O(A) candidato(a) deve ser capaz de responder os subitens da seguinte forma:

- A. (0,40 pontos) O enunciado da questão afirma tratar-se de uma amostra pura de ibuprofeno dissolvida em diclorometano. Neste caso, deveríamos esperar observar dois picos no cromatograma (solvente e ibuprofeno). No entanto, são observados três picos, sendo que os picos 2 e 3 têm o mesmo espectro de massas. Ao observar a fórmula estrutural do ibuprofeno, constata-se que ele possui um carbono quiral (carbono-2 do ácido propanóico substituído), implicando na ocorrência de dois isômeros quirais, explicando a observação de três picos no cromatograma.

Todavia, para que os isômeros quirais sejam observados numa corrida cromatográfica, é necessário usar uma coluna

- A. (0,40 pontos) Qual foi a coluna (fase estacionária) usada na corrida cromatográfica?
- B. (0,40 pontos) Determine a resolução cromatográfica e determine o número de pratos teóricos, usando os picos 2 e 3 observados no cromatograma.
- C. (0,40 pontos) Faça uma crítica às condições cromatográficas empregadas a partir do cromatograma obtido.
- D. (0,40 pontos) Explique os picos 2 e 3 observados no cromatograma e determine a pureza enantiomérica (ou excesso enantiomérico) da amostra.
- E. (0,40 pontos) Explique os picos com m/z 161 e 163 observados no espectro de massas.

cromatográfica com fase estacionária quiral. Das opções apresentadas, a única coluna quiral é a que tem fase estacionária de β -ciclodextrina. Esta foi a coluna utilizada.

- B. (0,40 pontos) A resolução cromatográfica é calculada a partir dos tempos de retenção e das larguras a meia-altura dos picos em questão, segundo a expressão:

$$R = \frac{1,18 \times (t_{rB} - t_{rA})}{(W_{1/2B} + W_{1/2A})} \quad R = \frac{1,18 \times (13,12 - 12,34)}{(0,50 + 0,40)} \quad R = 1,02$$

Como o próprio cromatograma já demonstra, o valor de R calculado indica baixa resolução cromatográfica. Valores de R ideais são aqueles maiores ou iguais a 1,50. Se o objetivo da análise é determinar a presença dos dois enantiômeros, isso já está demonstrado e nada precisa ser feito. Se o objetivo é ter uma boa separação dos enantiômeros, é necessário mudar as condições da corrida cromatográfica.

O número de pratos teóricos deve ser calculado para cada analito, usando a expressão indicada abaixo:

$$n = 5,545 \times \left(\frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{Para o pico 2: } n_2 = 5,545 \times \left(\frac{12,34}{0,40} \right)^2 \quad n_2 = 5277$$

$$\text{Para o pico 3: } n_3 = 5,545 \times \left(\frac{13,12}{0,50} \right)^2 \quad n_3 = 3818$$

C. (0,40 pontos) A resolução observada ($R = 1,02$) é muito baixa, indicando que as condições cromatográficas utilizadas não são as mais adequadas. Os sinais apresentam-se largos, indicando uma forte interação com a coluna e, conseqüentemente, impactando na resolução. Então, as condições devem ser ajustadas para que a separação seja alcançada com tempos de retenção menores. Como não há outros compostos na amostra, pode-se aumentar a temperatura inicial, saindo de 60°C para uma temperatura mais próxima da temperatura que o forno estava quando os compostos foram detectados (~150°C), mantendo a taxa de 10°C/min até 200°C. Isso deve diminuir o tempo de retenção e a largura dos sinais, que deve melhorar a resolução.

D. (0,40 pontos) O ibuprofeno possui dois isômeros quirais (R e S). A fase estacionária quiral, por definição, tem pureza enantiomérica definida. Sendo assim, durante a eluição, há formação de complexos diasterisoméricos, que têm propriedades químicas diferentes, incluindo a constante de partição (fase móvel/fase estacionária). Isso faz com que os tempos de retenção sejam distintos para os enantiômeros.

O excesso enantiomérico é determinado pela expressão abaixo:

$$ee = \frac{|A_R - A_S|}{(A_R + A_S)} \times 100\% \quad ee = \frac{48280 - 46936}{48280 + 46936} \times 100\% \quad ee = \mathbf{1,41\%}$$

Nós não temos informações sobre qual pico corresponde a

	<p>qual enantiômero. Então, o excesso enantiomérico é calculado sem informar qual isômero está em excesso. Um excesso enantiomérico tão baixo, como o observado no caso específico, indica que a amostra é uma mistura racêmica.</p> <p>E. (0,40 pontos) O espectro de massas apresenta o íon-molecular (m/z 206), enquanto os picos com m/z 161 e 163 são os mais intensos no espectro. Esses íons, com razão m/z ímpares, são produzidos pela perda de espécies radicalares com massas iguais a 45 e 43, respectivamente. Essas estruturas estão representadas abaixo:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin: 20px 0;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}^{\bullet} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>45 u.m.a.</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}^{\bullet} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>43 u.m.a.</p> </div> </div> <p>Este item está relacionado com os tópicos 6 - Espectrometria de Massa e 8 - Cromatografia Gasosa (Anexo V), balizando-se nas referências 1, 2, 3, 4 e 6 (Anexo V).</p>
<p>QUESTÃO 05: (2,0 pontos)</p> <p>A determinação da acidez do leite é uma das medidas mais usadas no controle da matéria-prima pela indústria leiteira. O teste é usado para classificar o leite e como um guia para controle da manufatura de produtos como queijos e outros derivados do leite. A acidez titulável é expressa em graus Dornic (°D) ou em porcentagem (%) de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), de forma que 1°D corresponde a 0,100 g de ácido láctico/L. Em uma</p>	<p><u>Quanto à forma</u></p> <p>O texto deve ser assertivo, com viés descritivo e argumentativo; deve apresentar posicionamento claro, coerente/coesão e objetivo em relação ao solicitado na questão; deve apresentar conceitos, argumentos, cálculos devidos e ideias, tudo balizado na literatura, levando em consideração as referências indicadas e outras referências, se assim preferir. De atender as normas ortográficas e gramaticais.</p>

indústria de produtos lácteos, houve a recepção de vários lotes de leite para produção de Leite “longa vida” (UHT) e para isso, necessitou de uma análise físico-química rigorosa para fins de validação dos lotes adquiridos. Foram analisadas 10 amostras de leite de cada lote, e determinado sua acidez titulável por meio do método Dornic. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos:

Tabela 1: Conjunto de dados da acidez titulável (°D) oriundo da análise das amostras de leite.

Amostra	Lote 1	Lote 2
1	15,2	12,5
2	16,4	13,4
3	17,2	12,1
4	15,1	13,9
5	16,3	13,7
6	17,8	12,6
7	15,4	13,3
8	15,8	12,2
9	16,1	12,4
10	16,9	12,7

- A. (0,50 pontos) Determine os valores de média aritmética, mediana, desvio-padrão e erro-padrão da média de cada lote analisado.
- B. (0,25 pontos) Determine o teor médio (concentração, mol/L) de ácido láctico presente em cada lote.
- C. (1,00 pontos) Avalie se há diferenças estatisticamente significativas entre os lotes analisados, considerando 95% de confiança. Se a confiabilidade aumentar para 99%, a resposta será diferente? Comente a respeito.
- D. (0,25 pontos) Assuma que, para uma amostra de leite ser

Quanto a conteúdo:

O(A) candidato(a) deve ser capaz de responder os subitens da seguinte forma:

- A. (0,50 pontos) Para calcular os parâmetros de análise descritiva de dados solicitados, deve-se utilizar as seguintes expressões:

• média aritmética simples: $\bar{x} = \frac{\sum x}{N}$; mediana:

$$m_d = \frac{x_{\left(\frac{n}{2}\right)} + x_{\left(\frac{n}{2}+1\right)}}{2} ;$$

- Desvio-padrão amostral ($N < 30$): $s = \sqrt{\frac{\sum (x-m)^2}{N-1}}$
- Para o cálculo da mediana, utilizamos premissa de colocarmos os valores em ordem crescente, e a partir do elemento central (caso tenha-se um número ímpar de valores), será o valor da mediana ou elementos centrais (caso tenha-se um número par de valores, neste caso, obtém-se o valor a partir da média aritmética dos elementos centrais.

Lote 1 (°D): 15,1; 15,2; 15,4; 15,8; 16,1; 16,3; 16,4; 16,9; 17,2; 17,8.

Lote 2 (°D): 12,1; 12,2; 12,4; 12,5; 12,6; 12,7; 13,3; 13,4; 13,7; 13,9;

Realizando as devidas substituições dos dados da Tabela 1,

considerada apta para as próximas etapas de produção do leite UHT, o teor médio de acidez Dornic deve estar entre 15-18°D (leite fresco), avalie os resultados e certifique-se se há ou não a possibilidade de uso desses lotes para este fim. Justifique a sua resposta.

obteremos os seguintes valores:

Tabela 2: Sumário dos valores obtidos

	Lote 1	Lote 2
Média aritmética (\bar{x}) [#]	16,22°D \approx 16,2°D	12,88°D \approx 12,9°D
Mediana	16,2°D	12,65°D \approx 12,6°D
Desvio-padrão ($s_{\bar{x}}$) [*]	0,8891943919 \approx 0,9°D	0,6425643072 \approx 0,6°D
Erro-padrão da média ($s_{\bar{x}}$) [*]	0,2811879561 \approx 0,3°D	0,265078604 \approx 0,3°D

[#] Valor ajustado para satisfazer a quantidade correta de algarismos significativos da medida.

^{*} Valor ajustado para obter, apenas, um algarismo significativo.

B. (0,25 pontos) Levando em consideração que a acidez titulável é balizada pela relação entre graus Dornic (°D) e a concentração de ácido láctico (g L⁻¹), dada por:

$$= a^{\circ D} \times \left(\frac{0,100 \text{ gL}^{-1} \text{ de } \text{ác. láctico}}{1^{\circ D}} \right),$$
 a é o valor de graus Dornic obtido na titulação. Considerando a fórmula molecular do ácido láctico (C₃H₆O₃) e os valores das massas molares dos elementos presentes, temos que os valores médios da concentração de ácido láctico em cada lote serão dados por:

Lote 1

$$16,3^{\circ D} \times \left(\frac{0,100 \text{ gL}^{-1} \text{ de } \text{ác. láctico}}{1^{\circ D}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{ác. láctico}}{90,075 \text{ g}} \right) = 0,0181 \text{ mol L}^{-1}$$

Lote 2

$$12,9^{\circ D} \times \left(\frac{0,100 \text{ gL}^{-1} \text{ de } \text{ác. láctico}}{1^{\circ D}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{ác. láctico}}{90,075 \text{ g}} \right) = 0,0143 \text{ mol L}^{-1}$$

C. (1,00 pontos) Para fins de avaliação estatística dos dados,

partimos dos dados obtidos no item **A**, com relação aos valores das médias aritméticas ($\underline{x_i}$) e desvios-padrão (s_i) de cada lote.

$$\text{Lote 1} - \underline{x_1} = 16,3^0D \quad s_1 = 0,9^0D$$

$$\text{Lote 2} - \underline{x_2} = 12,9^0D \quad s_2 = 0,6^0D$$

Para fins de comparação dos valores obtidos, observa-se uma diferença numérica entre as incertezas e as médias. Inicialmente, precisamos verificar se há diferenças estatisticamente significativas entre as incertezas (Teste F de Fisher) e após isso, verificar se há ou não diferenças estatisticamente significativas entre as médias, por meio do Teste t de Student (comparação de médias), pois os dois lotes são de natureza amostral ($N < 30$).

Para avaliação das incertezas (Teste F de Fisher), partimos da seguinte premissa (Teste de Hipóteses):

$$H_0: s_1^2 = s_2^2$$

$$H_1: s_1^2 \neq s_2^2 \rightarrow \text{bilateral}$$

Como o questionamento está balizado na diferença, existindo ou não, entre os lotes, temos que o teste de hipóteses será bilateral (ou duas caldas).

Utilizando a expressão do F_{calc} podemos obter o valor de F. Disso temos que:

$$F_{\text{calc}} = \frac{s_i^2}{s_x^2} \quad s_i^2 > s_x^2 \rightarrow \text{como } s_1 > s_2, \text{ temos que:}$$

$$F_{\text{calc}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0,9^0D)^2}{(0,6^0D)^2} = 2,25$$

A partir deste valor de F_{calc} , deve-se comparar com o valor de $F_{\text{tab}}^{\% \text{confiança}, \text{tipo de teste}}(v_1, v_2)$, levando em consideração a confiança do teste (no nosso caso, 95%), o tipo de teste (no nosso caso, bilateral ou duas caldas), e os respectivos graus de liberdade ($v_i = N_i - 1$) das incertezas ($s_1 \rightarrow v_1$ e $s_2 \rightarrow v_2$). Os valores de F_{tab} estão tabulados na tabela disponibilizada pelo certame. A partir disso, temos que:

$$F_{\text{tab}(9,9)}^{95\%, \text{bilateral}} = 4,026$$

Comparando os valores de F_{calc} e F_{tab} , temos:

$$F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}(9,9)}^{95\%, \text{bilateral}} \rightarrow \text{Aceita-se } H_0$$

Podemos concluir que não há diferenças estatisticamente significativas entre as incertezas (dados homoscedásticos) e com isso, precisa-se ajustar um valor numérico único para fins de representação adequada. Esse ajuste pode ser obtido, a partir do cálculo da variância conjunta (s_{comb}^2), por meio da expressão:

$$s_{\text{comb}}^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2}{v_1 + v_2}, \text{ substituindo os respectivos valores, temos:}$$

$$s_{\text{comb}}^2 = \frac{9 \times (0,9)^2 + 9 \times (0,6)^2}{9 + 9} = 0,585$$

Obtendo a raiz quadrada do valor obtido, teremos o $s_{\text{comb}} = 0,0764852927 \text{ } ^\circ\text{D} \approx 0,8^\circ\text{D}$ (1 algarismo significativo).

No que diz respeito aos valores das médias obtidas nos lotes 1 e 2, utilizaremos a premissa do Teste t de Student (comparação de médias). Para isso, precisamos elaborar o Teste de Hipótese adequado para este fim. Dito isso, temos que:

$$H_0: \underline{x_1} = \underline{x_2}$$

$$H_1: \underline{x}_1 \neq \underline{x}_2 \rightarrow \textit{bilateral}$$

De forma semelhante ao teste anterior, parte-se da premissa da existência ou não de diferença de médias obtidas em cada lote, por esse motivo temos que o teste de hipóteses será bilateral (ou duas caldas). Para fins do Teste t de Student, precisa-se calcular o valor de t (t_{calc}) e compará-lo com um valor tabelado ($t_{tab(v_{total})}^{ \%confiança, tipo de teste}$) de forma adequada. O valor de t_{calc} pode-se

obtido a partir da seguinte expressão: $t_{calc} \cong \frac{(x_1 - x_2)}{s_{comb} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}}$

(dados homoscedásticos). Substituindo os respectivos valores, temos que:

$$t_{calc} \cong \frac{(16,3 - 12,9)}{0,8 \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{10}}} = 9,503$$

Realizando um procedimento semelhante ao teste anterior, compara-se os valores de t_{calc} com o valor de $t_{tab(v_{total})}^{ \%confiança, tipo de teste}$, levando em consideração o % de confiança do modelo, tipo de teste e graus de liberdade (v_{total}), este último parâmetro é obtido partir da soma dos graus de liberdade de cada lote analisado (v_1 e v_2), podendo ser consultado através da respectiva Tabela t, disponibilizada pelo certame. Disso temos:

$$t_{tab(v_{18})}^{95\%, bilateral} = 2,111$$

Comparando os valores de t_{calc} e t_{tab} , temos:

$$t_{calc} > t_{tab(v_{18})}^{95\%, bilateral} \rightarrow \textit{Rejeita - se } H_0 \textit{ e aceita - se } H_1 .$$

Com isso, pode-se concluir que há diferenças estatisticamente

	<p>significativas entre as médias de acidez titulável dos lotes analisados, com 95% de confiança.</p> <p>Quanto ao questionamento sobre a alteração ou não das conclusões obtidas por meio do aumento da confiabilidade, de 95% para 99% de confiança, certifica-se que por mais que os parâmetros estatísticos sejam alterados numericamente, as conclusões neste caso em específico, não irão se alterar, tanto em relação à homoscedasticidade (Teste F de Fisher) quanto à comparação das médias obtidas (Teste t de Student).</p> <p>D. (0,25 pontos) Considerando que os valores médios da acidez titulável dos lotes analisados foram ajustados por meio dos testes estatísticos. Temos que:</p> <p>Lote 1 – Acidez titulável – $(16,3 \pm 0,8)^{0D}$</p> <p>Lote 2 – Acidez titulável – $(12,9 \pm 0,8)^{0D}$</p> <p>Partindo da premissa descrita no item, temos que apenas o Lote 1 está apto para fins de utilização para produção de Leite “longa vida”, com 95% de confiança.</p> <p>Este item está relacionado com o tópico 10 - Erros e Tratamento de Dados Analíticos (Anexo V), balizando-se nas referências 1, 2, 3, 4 e 5 (Anexo V).</p>
--	---

REFERENCIAS BASE:

1. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 10ª edição norte-americana, 3ª Edição, Editora Cengage Learning, São Paulo-SP, 2023.
2. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

3. VOGEL; MENDHAM J.; DENNEY R. C.; BARNES J. D.; THOMAS M. J. K. Análise Química Quantitativa, 6ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2002.
4. HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa, 6ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2005.
5. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S; BARONE, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª edição, Editora E. Blücher, São Paulo-SP, 2001.
6. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 5ª edição norte-americana, 2ª edição, Editora Cengage Learning, São Paulo-SP, 2015.