

APLICAÇÃO DA LEI DE BENFORD PARA COMPOSTOS DE TERRAS RARAS

WESLEY SOUZA DE MEIRELES

Aluno de Graduação, 8.º período, IFRJ
Período PIBIC/CETEM: Julho de 2012 a julho de 2013,
wmeireles@cetem.gov.br

ROBERTO RODRIGUES COELHO

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
coelho@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A Lei de Benford (LB) trata-se de uma propriedade dos dígitos, da Teoria dos Números, onde aplicando a fórmula em uma variedade de números, detecta-se o fenômeno da ocorrência de dígitos (BENFORD, 1938; NEWCOMB, 1881). A LB tem aplicação universal e apresenta resultados estatísticos diferentes da teoria clássica das probabilidades (GEYER; MARTÍ, 2012; HUI *et al.* 2011; IDROVO *et al.* 2011; NIGRINI; MILLER, 2007; PAIN, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2005). Tais valores obtidos na LB potencializam os resultados probabilísticos das estatísticas. Por outro lado, os Elementos de Terras Raras (ETRs), os quais consistem em um conjunto de elementos químicos da série dos lantanídeos com número atômico 21 e 39 e de 57 a 71 na Tabela Periódica, têm apresentado impacto significativo na área de tecnologia (LIMA, 2012). Porém, suas propriedades ainda são muito pouco conhecidas na literatura. Como o Cério (Ce) é um dos ETRs que apresenta muitas aplicações tecnológicas, a possível adequação de compostos químicos de Ce à LB deverá resultar em dados estatísticos mais ponderáveis, o que contribuirá de forma significativa para a aplicação tecnológica deste ETR.

2. OBJETIVO

Estudar a possível adequação do peso molecular dos compostos químicos oriundos do ETR Ce à LB.

3. METODOLOGIA

Sabe-se que o cálculo da probabilidade para obter um dígito em um dado de nove faces numeradas de 1 a 9 é de um 1/9, para cada face considerada. Entretanto, é possível obter a probabilidade de um conjunto de dígitos de 1 a 9 a partir da fórmula probabilística que corresponde as equações 1 e 2, as quais são fundamentais da Lei de Benford (BENFORD, 1938).

Equação 1

$$P(d) = \log_{10}(1 + 1/d) \quad (1)$$

onde: P é a probabilidade e d = 1,2,3,4,5,6,7,8, 9

Equações 2a e 2b

$$\sum P(d) = 1 \quad (2a)$$

$$\sum P(d) = 100 \quad (2b)$$

onde: $\sum P$ é o somatório fracionário (2a) ou percentual (2b) de probabilidade e d = 1,2,3,4,5,6,7,8, 9.

A Figura 1 mostra o cálculo das probabilidades dos dígitos de 1 a 9, usando as equações 1 e 2b:

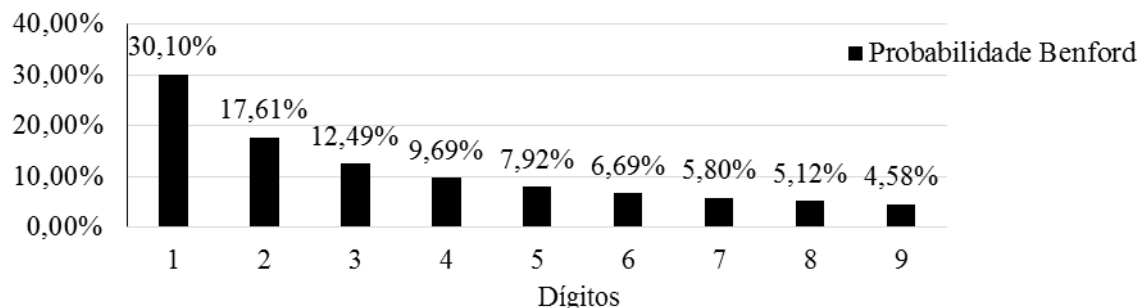


Figura 1. Probabilidade dos dígitos de 1 à 9.

Os cálculos deste trabalho foram realizados utilizando o programa Excel Enterprise 2007, da Microsoft, tendo a tabela Excel do artigo “A melhor lei contra a fraude” (2010) como modelo da tabela base para o cálculo estatístico dos dados e determinação do primeiro dígito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos químicos do elemento Ce estudados foram listados na coluna 1 da Tabela 1. O peso molecular dos referidos compostos na coluna 2 da Tabela 1 foram utilizados como base para elaboração da curva estatística e comprovação da possível ocorrência da LB.

Tabela 1. Cálculo estatístico dos compostos químicos do Ce segundo à LB

| Compostos do ETR Ce | Peso molecular | Primeiro dígito | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|----------------|-----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CeH ₂ | 142.132 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeS | 172.181 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeCl ₃ | 246.475 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeF ₃ | 197.111 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeI ₃ | 520.829 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeN | 154.123 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ | 544.289 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce ₂ O ₃ | 328.230 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce ₂ S ₃ | 376.427 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeVO ₂ | 223.056 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeF ₄ | 216.109 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 172.115 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce(SO ₄) ₂ | 332.241 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce ₂ Ge ₅ Ir ₃ | 1219.933 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce ₂ Ge ₅ Rh ₃ | 951.999 | 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Ce ₂ Ir ₃ Ge ₅ | 1219.933 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ce ₂ Rh ₃ Si ₅ | 729.376 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| CePd ₂ Al ₃ | 433.901 | 4 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeRu ₂ Ge ₂ | 487.476 | 4 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| [Ce ₂ (BT) ₃] ₁₄ .H ₂ O | 891.144 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| CeI ₃ . 9 H ₂ O | 682.967 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| CeB ₆ | 204.98 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Total | 7 | 4 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Com base na Tabela 1, elaborou-se a Tabela 2 que na sua coluna “Primeiro Dígito” contém os dígitos considerados em linha na Tabela 1 (de 1 a 9). Na coluna *poi* da Tabela 2, a qual representa os valores experimentais observados, constam os valores do “Total” de cada dígito constante da Tabela 1. Na coluna da “Proporção Estatística” na Tabela 2, cada valor corresponde ao resultado obtido na coluna *poi*, onde cada valor referente a cada dígito é dividido pelo total da coluna *poi*. Na coluna *pei*, constam os resultados do produto de cada dígito da coluna Benford pelo total da coluna *poi*, cujo total final é igual ao total da coluna *poi*. A fórmula da LB e também o cálculo do qui-quadrado (X^2) foram aplicados. Na coluna *pei* que consta na Tabela 2, a equação 1 foi aplicada como fórmula para cada dígito correspondente.

Tabela 2. Cálculo estatístico, LB e X^2

| Primeiro Dígito | A Poi Observado | Proporção Estatística | B Pei Benford x22 | Benford | C poi-pei | D (poi-pei) ² | E(X^2) (poi-pei) ² /pei |
|-----------------|-----------------|-----------------------|-------------------|---------|-----------|--------------------------|--|
| 1 | 7 | 0.3182 | 6.62 | 30.10% | 0.38 | 0.14 | 0.02 |
| 2 | 4 | 0.1818 | 3.87 | 17.61% | 0.13 | 0.02 | 0.00 |
| 3 | 3 | 0.1364 | 2.75 | 12.49% | 0.25 | 0.06 | 0.02 |
| 4 | 2 | 0.0909 | 2.13 | 9.69% | -0.13 | 0.02 | 0.01 |
| 5 | 2 | 0.0909 | 1.74 | 7.92% | 0.26 | 0.07 | 0.04 |
| 6 | 1 | 0.0455 | 1.47 | 6.69% | -0.47 | 0.22 | 0.15 |
| 7 | 1 | 0.0455 | 1.28 | 5.80% | -0.28 | 0.08 | 0.06 |
| 8 | 1 | 0.0455 | 1.13 | 5.12% | -0.13 | 0.02 | 0.01 |
| 9 | 1 | 0.0455 | 1.01 | 4.58% | -0.01 | 0.00 | 0.00 |
| Total | 22 | 1.0000 | 22.00 | 1.0000 | - | - | 0.32 |

Poi: Po, variável estatística relacionada aos dados observados; *Pei*: Pe, variável estatística relacionada à LB; \sum : variável do somatório para determinação do X^2 .

A representação gráfica dos valores constantes da coluna *pei* e daqueles da coluna Proporção Estatística (Tabela 2) apresenta consistência em relação ao conjunto de pesos moleculares dos compostos químicos do Ce listados na tabela 1, conforme mostrado na Figura 2.

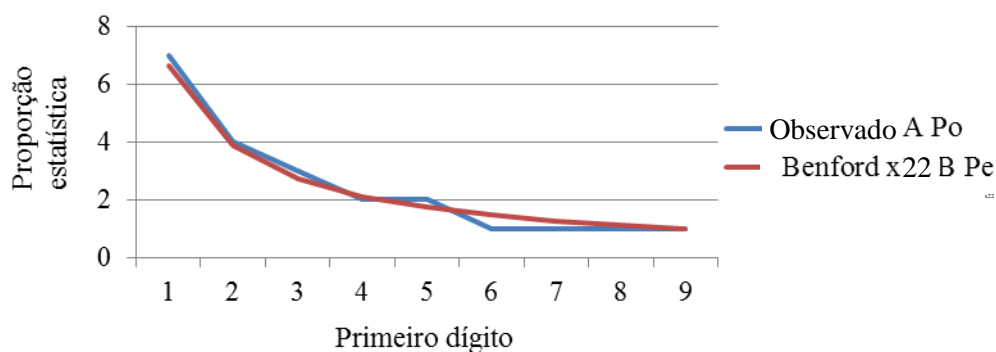


Figura 2. Análise dos Compostos de Ce em relação a LB. Curva resultante dos dados da coluna “Proporção Estatística” e da coluna *pei* que consta na Tabela 2.

Na literatura, os trabalhos científicos envolvendo a LB, normalmente utilizam métodos estatísticos apropriados à comprovação das correlações matemáticas dos dados experimentais (GEYER; MARTÍ, 2012). Neste trabalho, optamos pela utilização do X^2 , visando confirmar a correlação estatística entre as curvas constantes da Figura 2. Assim, o limite estatístico do valor de X^2 é 0,0 a 15,51, para que a curva de dados experimentais correlacione com a LB. A equação 3, abaixo, representa a fórmula estatística clássica do X^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^9 \frac{(poi - pei)^2}{pei} \quad (3)$$

Na Tabela 2, a equação 3 foi desmembrada em sub-fórmulas para melhor adequação à ferramenta de cálculo Excel. Assim, *poi* consta da coluna A (Observado) e *pei* consta da coluna

B (Benford x22). Na coluna **C**, consta a operação *poi-pei*. Na coluna **D**, a operação mostrada em **C** é elevada ao quadrado. Na coluna **E**, o resultado **D** é dividido por *pei* obtendo assim o X^2 para cada dígito, dando como resultado total o valor 0,32. Como este valor está dentro do limite estatístico entre 0,0 e 15,51, os pesos moleculares dos compostos químicos do cério cumprem estatisticamente a LB. Entretanto, para comprovar o resultado do valor 0,32 achado pelo X^2 , utilizou-se o calculador statcalc3, de livre acesso na internet (SCOOPER, 2006), para calcular o P utilizado.

P é uma estimativa da probabilidade de que o resultado tenha ocorrido por acaso estatístico. Assim, um grande valor de P representa um pequeno nível de significância estatística. No caso para X^2 com valor 0,32, o P obtido foi de 0,999, confirmando a sua plena consistência e, portanto, que pesos moleculares de Ce são aplicáveis a LB.

Em conclusão, nossos dados evidenciam, pela primeira vez, que os pesos moleculares de compostos químicos amostrados do ETR Ce se adequam à LB, a qual permite obter resultados estatísticos mais efetivos do que os obtidos com dados da teoria da probabilidade clássica, de acordo com o estudos de dígitos de 1 a 9.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Roberto Rodrigues Coelho, que me deu a oportunidade de crescer auxiliando em meu projeto. Agradeço ao Cetem por dar o suporte necessário para a conclusão do Projeto. Um agradecimento especial ao CNPq pela bolsa que pode me auxiliar financeiramente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A melhor lei contra a fraude. **Sítio eletrônico Mudanças Abruptas**. 2010. Disponível em: <<http://www.mudancasabruptas.com.br/Benford.html>> Acesso em: 18 jun. 2013.
- BENFORD, F. The law of anomalous numbers. **Proceedings of the American Philosophical Society**, v.78, p.551-572, 1938.
- GEYER, A.; MARTÍ, J. Applying Benford's law to volcanology. **Geology**. v.40, p. 327–330, 2012.
- HUI, J.; JIA-JEI S.; YU-MIN, Z. Benford's Law in Nuclear Structure Physics, **Chinese Physics Letter**, v.28, p.032101, 2011.
- IDROVO, A.J.; FERNANDEZ-NIÑO, J.A.; BOJÓRQUEZ-CHAPELA, I.; MORENO-MONTOYA, J. Performance of public health surveillance systems during the influenza A(H1N1) pandemic in the America. **Epidemiology and Infection**. v.139, p.1827-1834, 2011.
- LIMA, P.C.R. Terras -Raras: Elementos Estratégicos para o Brasil. **Estudo Preliminar sobre Minerais Estratégicos e Terras-Raras**. Consultoria Legislativa da Área XII. Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. 2012. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/acamara/altosestudios/arquivos/EstudoMineraisEstrategicoseTerrasRaras.pdf>> Acesso em: 18 jun. 2013.
- NEWCOMB, S. Note on the frequency of use of the different digits in natural numbers. **American Journal of Mathematics**. v.4, p.39-40, 1881.
- NIGRINI, M.J.; MILLER, S.J. Benford's Law Applied to Hydrology Data—Results and Relevance to Other Geophysical Data. **Mathematical Geology**. v.39, p.469–490, 2007.
- PAIN, J.C. Benford's law and complex atomic spectra. **Physical Review**, v. E77, p.012102, 2008.
- RIBEIRO, J.C.; MONTEIRO, G.B.; SANTOS, J.; GALVÃO, K.S. Aplicação da Lei de Newcomb-Benford na Auditoria. **Caso notas de empenho dos Municípios do Estado da Paraíba**. 2005. Disponível em: <www.congressosp.fipecafi.org/artigos22005/333.pdf> Acesso em: 12 abr. 2013.
- SCOOPER, D. **p-Value Calculator for a Chi-Square Test [Software]**. 2006. Disponível em: <<http://www.danielsoper.com/statcalc3/calc.aspx?id=11>> Acesso em: 18 jun. 2013.