**APLICAÇÃO DO GRÁFICO DE CONTROLE DE SHEWHART EM PEAGÂMETRO USANDO SOLUÇÃO ÁCIDA DE ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁGUA DE BIODIEL**

**Autora: Silmara Amorim Machado**

**Resumo:** Este artigo usa gráfico de controle estatístico do processo do exponencialmente de Shewhart em peagâmetro, a fim de monitorar a exatidão e a precisão do processo de medida na análise de pH de uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida e da água de lavagem de biodiesel de coco de babaçu e etanol localizada no Laboratório do Núcleo de Biodiesel (NUBIO)do Centro de Pesquisas Tecnológicas da Universidade Federal do Maranhão que realiza, dentre outras atividades, o monitoramento da qualidade de biodiesel, o que se refere ao uso de vários equipamentos, fornecendo a garantia da sua confiabilidade.

**Palavras chave:** peagâmetro, sistema da qualidade para laboratórios, qualidade do biodiesel.

**Abstract** This product uses statistical process control chart Shewhart exponentially process on pH meter , to monitor the accuracy and precision of the measurement process in the pH analysis of a hydrochloric acid solution of known concentration and washing water biodiel of babassu and ethanol located in the Laboratory of the Center for biodiesel ( Nubian ) Center for Technological Research of the Federal University of Maranhão that performs , among other activities , the monitoring of biodiesel quality, which refers to the use of various equipment , providing ensuring its reliability.

 **Keywords**: pH meter , quality system for laboratories , biodiesel quality.

**1.INTRODUÇÃO**

O Laboratório do Núcleo de Biodiesel do Centro de Pesquisas Tecnológicas da Universidade Federal do Maranhão realiza, dentre outras atividades, o monitoramento da qualidade de biodiesel, o que se refere ao uso de vários equipamentos.

O peagâmetro, ou medidor de pH é um aparelho que lê a concentração de íon hidrogênio (H+) em unidades de pH. Este aparelho é basicamente constituído de uma fina membrana de vidro, na forma de bulbo, soldada na extremidade de um tubo de vidro com paredes mais grossas, resultando em um tubo que é preenchido com uma solução de referência (usualmente ácido clorídrico 0,1 M), nesta solução é imerso um segundo eletrodo, habitualmente um eletrodo de prata-cloreto de prata (Harris, 2005).

No processo de produção do biodiesel o peagâmetro é bastante utilizado para determinação da acidez no monitoramento da água residual obtida no processo de purificação do biodiesel.

Um processo de medida, como a do peagâmetro, segundo Hirata (2002), está sob controle estatístico quando a exatidão e a precisão dos resultados são mantidas, produzindo resultados cuja média e desvio padrão são previsíveis quando aplicado repetidamente a um mesmo material, ao longo do tempo. Nessa situação, o processo está sujeito apenas a erros aleatórios, provenientes de pequenas e múltiplas causas comuns, inerentes ao sistema de medição.

Uma carta de controle permite perceber quando os resultados analíticos passam a ser afetado por uma causa especial de erro. Nesse caso, é necessário procurar, identificar e eliminar a causa especial, para que não se torne uma fonte de erro sistemático permanente, e para este fim pode-se utilizar usar o “*Gráfico de Controle de Shewhart”*.

O controle do processo metrológico (expressão que designa o controle efetuado aos instrumentos de medição) é baseado na realização de *n* medições repetidas em cada ocasião ao longo do tempo, aplicando o procedimento de interesse sobre um mesmo material, que deve ser estável ao longo do tempo. O número de repetições, *n*, e a frequência dos subgrupos devem ser estabelecidos com base na rotina do laboratório.

As cartas de Shewhart são construídas plotando os valores da média (*x)* e da amplitude (*R*) obtidos em cada ocasião, num gráfico delimitado por linhas horizontais, denominadas "limites de controle". Se o valor obtido numa ocasião estiver fora dos limites de controle mais externos, há uma grande probabilidade de que apareceu uma causa de erro especial, que deve ser identificada e eliminada. A Figura 1 ilustra uma carta para o par média/amplitude, onde cada um desses parâmetros tem os seus valores representados no eixo vertical e a sequência das ocasiões de no eixo horizontal.



Figura 1 - Gráfica de controle para média

Nos limites de controle, três pares de linhas horizontais posicionadas a 1, 2 e 3 desvios padrão emtorno da média das médias. Essas regiões são normalmente chamadas de zonas A, B e C, de fora para dentro (Figura 2). As linhas mais externas, situadas a ± 3 desvios padrão, são os limites de controle inferior e superior (LCI e LCS), chamados também de limites de ação. As linhas a ± 2 desvios padrão são chamadas de limites de aviso.



Figura 2 - Limites de controle e zonas A, B e C para um gráfico das médias.

A carta de Shewhart pode ser interpretada da seguinte forma: são evidências de perda de controle do processo, quando: um ponto além da zona A; a sequência de 9 pontos na zona C ou além, todos acima ou todos abaixo da linha central; 6 pontos consecutivos ascendentes ou descendentes; 2 pontos, numa sequência de 3, numa das zonas A ou além dela; 4 pontos, numa sequência de 5, numa das zonas B ou além dela; 15 pontos sequenciais nas zonas C (acima e abaixo da linha central); 8 pontos numa sequência além das zonas C (acima e abaixo da linha central).

Silva et al. (2005) utilizaram gráficos de controle para garantir confiabilidade metrológica de ensaios em combustíveis automotivos comerciais. Eles observaram que a implementação do Gráfico de Controle no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes LCL contribuiu satisfatoriamente para controlar e monitorar alguns dos seus processos metrológicos. A utilização desta ferramenta ampliou a confiabilidade metrológica dos ensaios, evidenciada pela redução da estimativa da incerteza associada a estes. Além disso, houve minimização de custos obtida devido ao caráter preventivo da análise eficaz dos gráficos de controle.

Os gráficos de controle de Shewhart são ferramentas estatísticas aparentemente simples de serem utilizada, e proporcionam uma grande sensibilidade na detecção de causas identificáveis esporádicas ou intermitentes. Para casos em que há uma causa identificável no sistema que gera uma pequena e constante variação na média ou na variabilidade, o gráfico de controle de Shewhart apresentará uma tendência nos valores plotados para as amostras. Apesar de existirem algumas regras de decisão práticas que, embora aparentemente simples, nem sempre são fáceis de usar e exigem certa prática por parte do responsável pela análise do processo. No entanto, há situações em que é necessário monitorar um processo produtivo no qual se esperam detectar pequenos desvios médios do valor nominal e que isto seja obtido de maneira mais simples do que fazendo uso de regras de decisão adicionais (Samohyl e Alves, 2009).

**2. Descrição funcional do Peagâmetro**

O peagâmetro da Hanna Instruments (Figura 3) foi utilizado para a medida de pH da amostra.



Figura 3 – Peagâmetro

**2.1 Calibração pH em um ponto**

Antes de efetuar medições de pH, efetuamos a calibração do equipamento, da seguinte forma:

1) Preparamos um recipiente para enxaguar o eletrodo;

2) Usamos o pH 7.01 como o primeiro padrão e o pH 4.01 como o segundo padrão, já que efetuamos medições na gama ácida;

3) Mergulhamos o eletrodo de pH e a sonda de temperatura a aproximadamente 4 cm numa solução padrão de pH 7.01 e agite cuidadosamente;

4) Fazemos a leitura do pH, e quando ela estava estável e próxima do padrão selecionado, confirmamos a calibração.

**2.2 Medição de pH**

Após a calibração, faz-se a leitura de pH da amostra de concentração conhecida, que neste caso foi uma solução de ácido clorídrico a 10-3 M. Mergulhou-se a extremidade do eletrodo e a sonda de temperatura na amostra a testar e aguardou-se um tempo para que o eletrodo estabilize. As amostras foram armazenadas em frascos de 250 mL e utilizadas para mais de um tipo de ensaio.

**2.3 Gráfico de Controle**

As análises foram realizadas periodicamente, para a construção do gráfico de controle Shewhart a fim de monitorar a exatidão e a precisão do processo de medida, fornecendo a garantia da sua confiabilidade.

**3.RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Com o equipamento utilizado devidamente calibrado, não havendo registro de nenhum problema durante a execução do ensaio, a causa provável estaria na temperatura.

**3.1 Construção do Gráfico de Shewhart**

A Tabela 1 ilustra a variação das leituras de pH durante as análises no período de 32 dias.

Tabela 1 – Leituras de pH das soluções durantes 32 dias

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ensaios** | **pH** | **T (ºC)** |
| 1 | 2,812 | 30,2 |
| 2 | 2,864 | 29,8 |
| 3 | 2,843 | 29,0 |
| 4 | 2,810 | 29,6 |
| 5 | 2,857 | 30,1 |
| 6 | 2,812 | 29,4 |
| 7 | 2,805 | 29,8 |
| 8 | 2,908 | 29,4 |
| 9 | 2,796 | 29,7 |
| 10 | 2,791 | 28,8 |
| 11 | 2,766 | 31,2 |
| 12 | 3,201 | 30,9 |
| 13 | 2,800 | 29,9 |
| 14 | 2,500 | 29,8 |
| 15 | 2,899 | 27,9 |
| 16 | 2,958 | 28,1 |
| 17 | 2,471 | 30,6 |
| 18 | 2,378 | 30,4 |
| 19 | 2,898 | 29,0 |
| 20 | 2,901 | 31,1 |
| 21 | 2,812 | 30,2 |
| 22 | 3,287 | 30,1 |
| 23 | 2,799 | 29,5 |
| 24 | 2,869 | 30,0 |
| 25 | 2,783 | 31,6 |
| 26 | 2,689 | 29,7 |
| 27 | 2,893 | 31,2 |
| 28 | 2,810 | 30,9 |
| 29 | 2,788 | 30,4 |
| 30 | 2,389 | 30,8 |
| 31 | 2,649 | 29,8 |
| 32 | 2,468 | 29,3 |

Inicialmente determinou-se a médias (x), que é o resultado da soma das medidas de pH dividido pelo número de leitura (Ipek, 1999), segundo a equação abaixo:



Depois obteve-se o desvio padrão (s) da seguinte forma:

****

Obteve-se também a Amplitude (R):

****

A partir destes resultados foi possível definir o Limite de Controle Superior (LCS) e o Limite de Controle Inferior (LCI), considerando o A2, que é o coeficiente tabelado em função do número de repetições que no caso foi k = 2 (ISO 8258, 1991), temos 1,880.





Portanto, obteve-se a carta de controle (Tabela 2) através dos dados obtidos e construí-se o gráfico dos valores obtido versus a quantidade de amostras, o Gráfico de Shewhart (Figura 4).

Tabela 2 - Carta de Controle

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Ph** | **LCS+2S** | **LCS+S** | **LCS** | **X** | **LCI** | **LCI-S** | **LCI-2S** |
| 2,812 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,864 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,843 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,810 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,857 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,812 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,805 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,908 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,796 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,791 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,766 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 3,201 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,800 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,500 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,899 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,958 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,471 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,378 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,898 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,901 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,812 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 3,287 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,799 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,869 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,783 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,689 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,893 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,810 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,788 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,389 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,649 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |
| 2,468 | 4,889 | 4,695 | 4,500 | 2,791 | 1,082 | 0,887 | 0,692 |

Fonte: NUBIO



Figura 4 – Gráfica de Controle de Shewhart

A partir dos resultados obtidos neste estudo observou-se que as leituras de pH da solução ácida e da água de lavagem de biodiel de coco de babaçu por meio do peagâmetro permaneceram na Zona C do gráfico de Shewhart, com um desvio padrão de 0,1949 indicando que os resultados estão próximo do valor médio. Observou-se também que houve uma sensibilidade dos valores de pH em relação temperaturas (fator externo) no intervalo de 29,7 ºC a 30,4 ºC, pois nesta faixa os resultados encontraram-se um pouco mais afastados da média, mas dentro do limite de controle.

**4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Observou-se que os resultados obtidos neste estudo mostram que os gráficos de controle de Shewhart é uma ferramenta muito útil no monitoramento da acidez de uma solução ácida e da água de lavagem de biodiesel de coco de babaçu em peagâmetro. Como não houve pontos fora do limite de controle, ou seja, todos os pontos encontram-se na zona C, pode concluir que os resultados obtidos pelo equipamento são confiáveis.

Portanto, a próxima etapa é aplicar o método no processo de purificação do biodiesel in situ, ou seja, analisar o pH das águas residuais obtidas em cada etapa de lavagem, durante a purificação do biodiesel.

**REFERÊNCIAS**

HARRIS, Daniel C. Análise Química Quantitativa. LTC, 8d. Rio de Janeiro, 2012.

SILVA et al. Utilização de gráficos de controle para garantir confiabilidade metrológica de ensaios em combustíveis automotivos comerciais. Encontro para a Qualidade de Laboratórios Rede Metrológica do Estado de São Paulo. São Paulo, 2005.

ISO 8258: 1991, citada por: Hirata, Y. S. Gráficos de controle para laboratórios de ensaios. *Biológico*, São Paulo, v.64, n.2, p.183-185, jul./dez., 2002.

HIRATA, Y. S. Gráficos de controle para laboratórios de ensaios. *Biológico*, São Paulo, v.64, n.2, p.183-185, jul./dez., 2002.

ALVES, C. da C., SAMOHYL, R. W. O monitoramento de processos industriais via gráficos de controle CUSUM. 2009.

IPEK, H. et al. The application of statistical process control. Minerals Engineering, Vol. 14, No. 9, pp. 827-835, 2002.