

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Estatística

Sirlaine Diniz Ferreira Brandão

**AVALIAÇÃO DO EQUIPAMENTO ICP-OES USANDO CARTA DE CONTROLE DE
MEDIDAS INDIVIDUAIS E DE AMPLITUDE MÓVEL**

Belo Horizonte

2023

Sirlaine Diniz Ferreira Brandão

**AVALIAÇÃO DO EQUIPAMENTO ICP-OES USANDO CARTA DE CONTROLE DE
MEDIDAS INDIVIDUAIS E DE AMPLITUDE MÓVEL**

Monografia apresentada ao Programa de Especialização em Estatística da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Estatística.

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Costa Quinino

Belo Horizonte
2023

2023, Sirlaine Diniz Ferreira Brandão.
Todos os direitos reservados.

Brandão, Sirlaine Diniz Ferreira

B817a Avaliação do equipamento icp-oes usando carta de controle de medidas individuais e de amplitude móvel [manuscrito] / Sirlaine Diniz Ferreira Brandão —2023.
51.f. il.

Orientador . Roberto da Costa Quinino.
Monografia (especialização) - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Estatística
Referências: 49-51

1. Estatística. 2. Controle estatístico de processo. 3. Carta de controle. 4. Medição. 5. Sistema de medição.I. Quinino, Roberto da Costa. II. Universidade Federal de Minas Gerais I. Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Estatística. III. Título.

CDU 519.2 (043)

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Belkiz Inez Rezende Costa CRB 6/1510
Universidade Federal de Minas Gerais – ICEX



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Estatística
Programa de Pós-Graduação / Especialização
Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha
31270-901 – Belo Horizonte – MG

E-mail: pgest@ufmg.br
Tel: 3409-5923 – FAX: 3409-5924

ATA DO 282º TRABALHO DE FIM DE CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ESTATÍSTICA DE SIRLAINE DINIZ FERREIRA BRANDÃO.

Aos vinte dias do mês de março de 2023, às 15:00 horas, com utilização de recursos de videoconferência a distância, reuniram-se os professores abaixo relacionados, formando a Comissão Examinadora homologada pela Comissão do Curso de Especialização em Estatística, para julgar a apresentação do trabalho de fim de curso da aluna Sirlaine Diniz Ferreira Brandão, intitulado: *"Avaliação do equipamento ICP-OES usando carta de controle de medidas individuais e de amplitude móvel"*, como requisito para obtenção do Grau de Especialista em Estatística. Abrindo a sessão, o Presidente da Comissão, Professor Roberto da Costa Quinino – Orientador, após dar conhecimento aos presentes do teor das normas regulamentares, passou a palavra à candidata para apresentação de seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores com a respectiva defesa da candidata. Após a defesa, os membros da banca examinadora reuniram-se sem a presença da candidata e do público, para julgamento e expedição do resultado final. Foi atribuída a seguinte indicação: a candidata foi considerada Aprovada condicional às modificações sugeridas pela banca examinadora no prazo de 30 dias a partir da data de hoje por unanimidade. O resultado final foi comunicado publicamente à candidata pelo Presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a reunião e lavrou a presente Ata, que será assinada por todos os membros participantes da banca examinadora. Belo Horizonte, 19 de março de 2023.

Roberto da Costa
Quinino:8087129
1720

Assinado de forma digital por
Roberto da Costa
Quinino:80871291720
Data: 2023.03.21 16:40:13
+03'00'

Prof. Roberto da Costa Quinino (Orientador)
Departamento de Estatística / UFMG

Documento assinado digitalmente
gov.br
GUILHERME LOPES DE OLIVEIRA
Data: 2023.03.21 17:00:06-0300
Verificação em: <https://verifica.ufmg.br>

Prof. Guilherme Lopes de Oliveira
CEFET-MG



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Estatística
Programa de Pós-Graduação / Especialização
Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha
31270-901 – Belo Horizonte – MG

E-mail: pgest@ufmg.br
Tel: 3409-5923 – FAX: 3409-5924

DECLARAÇÃO DE CUMPRIMENTO DE REQUISITOS PARA CONCLUSÃO DO CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ESTATÍSTICA.

Declaro para os devidos fins que Sirlaine Diniz Ferreira Brandão, número de registro 20126999732020680224, cumpriu todos os requisitos necessários para conclusão do curso de Especialização em Estatística. E que como seu orientador, recebi e aprovo a versão final. O trabalho foi apresentado no dia 20 de março de 2023 com o título “Avaliação do equipamento ICP-OES usando carta de controle de medidas individuais e de amplitude móvel”.

Belo Horizonte, 14 de abril de 2023

Prof. Roberto da Costa Quinino
Coordenador do curso de
Especialização em Estatística
Departamento de Estatística / UFMG

Roberto da
Costa
Quinino:808712
91720

Assinado de forma
digital por Roberto da
Costa
Quinino:80871291720
Dados: 2023.04.14
10:25:05 -03'00'

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa, é essencial agradecer a Deus, que sempre nos guia e protege. Sem dúvida, todas as nossas conquistas vêm dele, abrindo os caminhos para que os nossos desejos sejam realizados. A presença de Deus em minha vida me faz mais forte todos os dias.

Agradeço imensamente ao Pedro e Luísa: minha base. Vocês, cada um de sua forma, contribuíram com a conclusão desse trabalho e ao longo de toda a especialização. Meu agradecimento e amor por vocês é incondicional.

Ao Claudio, meu muito obrigada por fazer parte da minha jornada com muita dedicação e amor. Você é uma pessoa muito importante em minha vida.

Um agradecimento especial à minha mãe Ana, que está sempre disponível a ajudar, sem medir esforços para isso. Receba meu reconhecimento e amor. Aos demais familiares que participaram indiretamente dessa etapa, meu muito obrigada.

Minha gratidão especial ao professor Roberto Quinino por aceitar a orientação desse trabalho com positividade e compromisso. Mesmo diante das adversidades nesse período, manteve uma orientação com atenção e dedicação necessária.

Obrigada ao professor Guilherme Lopes por participar da banca desse trabalho e pela leitura cuidadosa com contribuições importantes ao estudo.

Um importante agradecimento à Laboroil LTDA pelo suporte nesse período. Minha especial gratidão ao Luiz Roberto e Maria Amélia, que têm o meu carinho e admiração.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou
o que deveria ser, mas Graças a Deus não sou o
que era antes”

Martin Luther King

RESUMO

A análise de óleos lubrificantes é uma importante ferramenta para manutenção preditiva de equipamentos. Para que a avaliação da amostra seja válida, as análises devem ser realizadas em sistema de medição sem vício e preciso. Nesse trabalho foi desenvolvido cartas de controle de medidas individuais e amplitudes móveis para avaliação da condição do equipamento ICP-OES. Para isso foi analisada uma amostra referência quanto à concentração dos elementos químicos alumínio, cálcio, cobre, fósforo e zinco. Os resultados obtidos mostram que as cartas de controle podem ser usadas para monitoramento do sistema de medição, assim como demonstrar situações que podem haver necessidade de intervenções para diminuir a variabilidade.

Palavras chave: CEP, cartas de controle, metrologia, óleo lubrificante, sistema de medição, monitoramento, ICP-OES.

ABSTRACT

The analysis of lubricating oils is an important tool for preventive maintenance of equipment. For the sample assessment to be valid, the analyzes must be performed on accurate and unbiased measurement systems. In this work, control charts of individual measurements and range of motion were developed to evaluate the condition of the ICP-OES equipment. For this, a reference sample was taken regarding the concentration of the chemical elements aluminum, calcium, copper, phosphorus and zinc. The results obtained show that the control charts can be used to monitor the measurement system, in addition to demonstrating situations that may require intervention to reduce variability.

Keywords: CEP, control charts, metrology, lubricating oils, measurement system, monitoring, ICP-OES.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Exemplo de uma carta de controle para um grupo de amostras apresentando os limites superior e inferior de controle, assim como a linha central.....	19
Figura 2 -	Presença de um alarme falso pode acontecer no carta de controle.....	21
Figura 3 -	Causa especial altera a média e a variabilidade do processo.....	21
Figura 4 -	Esquema das regras de Westgard.....	23
Figura 5 -	Carta de controle divididas em regiões, de acordo com a distância, em quantidade de sigma, da linha central.....	23
Figura 6 -	Diagrama de causa e efeito para análise de amostras por ICP.....	28
Figura 7 -	Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de alumínio na amostra referência.....	36
Figura 8 -	Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de cálcio na amostra referência.....	38
Figura 9 -	Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de cobre na amostra referência.....	41
Figura 10 -	Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de fósforo na amostra referência.....	45
Figura 11 -	Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de zinco na amostra referência.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resultado de p-valor para o teste de normalidade de Anderson-Darling, implementado no R para o conjunto de dados estudados.....	34
Tabela 2 -	Resultado de p-valor para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, implementado no R para o conjunto de dados estudados.....	34
Tabela 3 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento alumínio obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	35
Tabela 4 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cálcio obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	37
Tabela 5 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cálcio obtidos em cada um dos aparelhos para uma amostra referência após eliminar os pontos fora de controle nos dados dos aparelhos 1 e 3. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	40
Tabela 6 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cobre obtidos em cada um dos aparelhos para uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	41
Tabela 7 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cobre obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	43
Tabela 8 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento fósforo obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	44
Tabela 9 -	Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento zinco obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
Ca	Cálcio
Cu	Cobre
P	Fósforo
Zn	Zinco
ICP-OES	do inglês Inductively Coupled Plasma by Optical Emission Spectrometry. Traduzindo: Espectrometria de emissão ótica por Plasma indutivamente acoplado
CEP	Controle Estatístico de Processo
LC	Limite de Controle
LIC	Limite Inferior de Controle
LSC	Limite Superior de Controle
AM	Amplitude Móvel
LIC1	Limite Inferior de Controle com distância de 1-sigma do limite central
LSC1	Limite Superior de Controle com distância de 1-sigma do limite central
LIC2	Limite Inferior de Controle com distância de 2-sigma do limite central
LSC2	Limite Superior de Controle com distância de 2-sigma do limite central
LIC3	Limite Inferior de Controle com distância de 3-sigma do limite central
LSC3	Limite Superior de Controle com distância de 3-sigma do limite central
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
IEC	International Electrotechnical Commission
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
mg/kg	miligramas por quilogramas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	CARTAS DE CONTROLE.....	16
2.2	ÓLEO LUBRIFICANTE.....	25
2.3	SISTEMA DE MEDIÇÃO.....	26
2.4	METROLOGIA.....	29
3	MÉTODOS	32
3.1	BASE DE DADOS.....	32
3.2	ETAPAS DA ANÁLISE.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	ALUMÍNIO.....	34
4.2	CÁLCIO.....	37
4.3	COBRE.....	40
4.4	FÓSFORO.....	44
4.5	ZINCO.....	46
5	CONCLUSÃO	48
6	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Óleo lubrificante é uma mistura de um óleo base e aditivos adequados ao uso (site Petrobrás). À medida que o óleo é usado algumas de suas características importantes podem ser deterioradas e a eficiência no processo de lubrificação diminuída, com consequente dano ao sistema lubrificado. Por isso, é importante o monitoramento do óleo desde o início do uso.

Para um monitoramento eficiente, as propriedades dos lubrificantes devem ser medidas com confiabilidade. Sistema de medição é o conjunto de um ou mais aparelhos com o objetivo de determinar uma grandeza de um material dentro de intervalos especificados para grandezas específicas (VIM, 2012). O ICP-OES é um equipamento capaz de medir concentrações de diversos elementos químicos em uma amostra. Para isso, um grupo de variáveis deve ser controlado com a finalidade de obter resultados com a incerteza aplicável ao processo.

O conhecimento de um equipamento de medição é essencial para assegurar o mínimo de intervenção para que não haja paradas repentinas no processo e também para alcançar resultados confiáveis. Existem diferentes métodos para assegurar resultados confiáveis de um sistema de medição e, muitas vezes, é interessante usar um conjunto de deles para aumentar a assertividade. O monitoramento eficiente de um sistema de medição possibilita promover melhorias no processo e aumento de produtividade.

As cartas de controle são uma ferramenta estatística importante para avaliar se um processo opera sob condições de controle. Dessa forma, as cartas podem ser aliadas ao processo de avaliação do sistema de medição. A carta de controle é um gráfico no qual são registradas medidas de um processo ao longo do tempo. Esse gráfico tem uma linha central, que é a média das medições, e duas linhas superior e inferior que são os limites do processo. Uma das grandes vantagens da carta de controle é a facilidade de uso e de interpretação.

Em um sistema sob controle, no qual apenas as causas comuns estão presentes, a carta de controle é uma dispersão de pontos aleatórios em torno da linha central. Em uma situação de intervenções não naturais ao processo, ocorre um aumento da variabilidade do sistema e, como consequência, há uma maior dispersão de pontos na carta de controle para fora dos limites ou ainda, apresentando uma tendência crescente ou decrescente. A presença de medições fora dos limites ou não aleatoriedade caracterizam o sistema fora de condições de controle.

O objetivo deste trabalho é desenvolver cartas de controle de medidas individuais e de amplitude móveis para avaliar se o sistema de medição está operando sob condições de controle. Com isso, essa carta de controle pode ser empregada como um recurso metrológico para aumentar a confiabilidade das análises do equipamento de ICP-OES quanto à realização de

análises de rotina de concentração dos elementos alumínio, cálcio, cobre, fósforo e zinco em lubrificantes novos e usados.

Dessa forma, espera-se haver melhoria do processo de medição. Ao usar essas cartas de controle, pode-se obter aumento de produtividade dos equipamentos, pois diminui o risco de paradas desnecessárias ou deixar de intervir nos aparelhos em momentos importantes.

As medições dos cinco elementos foram performadas em três equipamentos de ICP em uma amostra referência de óleo lubrificante. As análises foram realizadas em diferentes momentos com os equipamentos sob condições de controle. Para garantir comparação dos resultados, todos os equipamentos operam sob o mesmo método de medição e com operadores bem treinados.

Esse documento apresenta inicialmente uma breve introdução ao assunto, no Capítulo 1. O Capítulo 2 faz um apanhado da revisão bibliográfica abordando cartas de controle, óleos lubrificantes, o sistema de medição e metrologia. O Capítulo 3 apresenta a metodologia empregada e os resultados juntamente com a discussão estão no Capítulo 4. Por fim, o Capítulo 5, que é dedicado à conclusão e propostas de complementação do estudo. Há ainda um anexo com os resultados de medições dos equipamentos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CARTAS DE CONTROLE

Em um mercado cada vez mais competitivo, a busca pela qualidade é uma preocupação constante em processos de bens e serviços. No senso comum, é normal associar qualidade ao valor do produto e/ou do serviço. Contudo, existem outros conceitos disponíveis na literatura: satisfação aos clientes (Juran, 1990), menor variabilidade (Vieira, 2012) e adequação ao uso (Montgomery e Runger, 2018; Costa, Epprecht e Carpinetti, 2018). Para Alencar (2004) evidências empíricas mostram que lucro e qualidade estão diretamente ligados.

Dentro do conceito de qualidade relacionada à adequação ao uso, tem-se a qualidade de projeto e a qualidade de conformidade. A qualidade de projeto está associada ao desempenho e confiabilidade. Já a qualidade de conformidade é a redução sistemática de variabilidade e a eliminação de defeitos com o objetivo de produzir peças e/ou serviços com menor variabilidade.

A adequação ao uso amplia muito a aplicação da qualidade e pode ser vinculado ao conceito de melhoria contínua. Dessa forma, ao adequar ao uso, pode-se ter a eliminação sistemática de desperdícios e, assim, diminuir custos, aumentar a produtividade, entre outros. Com isso, tem-se consumidores mais satisfeitos, aumento de reputação dos negócios, maior divisão de mercado e, por último, maiores lucros para a companhia (Montgomery e Runger, 2018).

Para facilitar essa melhoria contínua, há um conjunto de ferramentas chamado controle estatístico da qualidade, que são métodos estatísticos usados na medida, na monitoração, no controle e na melhoria da qualidade (Montgomery e Runger, 2018). O conhecimento de ferramentas estatísticas é muito importante para indústrias em geral, principalmente quando se tem o objetivo de aumento de qualidade a baixo custo.

O controle estatístico da qualidade nasceu em 1924 a partir do trabalho de Walter A. Shewhart nos laboratórios da companhia telefônica Bell. Houve também contribuições de Harold F. Dodge e Harry G. Romig, trabalhadores da mesma empresa, no desenvolvimento de amostragem com base estatística e em métodos de inspeção. Dr W. Edwards Deming e Dr Joseph M. Juran foram importantes responsáveis pela propagação de métodos estatísticos desde a segunda guerra mundial. A partir daí, formou a base do campo moderno do controle estatístico de qualidade (Costa, Epprecht e Carpinetti, 2018).

A indústria japonesa usou bastante essas ferramentas e, apenas em 1970, houve interesse de companhias americanas, principalmente no controle estatístico de processo - CEP (Montgomery e Runger, 2018).

É sabido que, antes de iniciar um controle estatístico do processo, deve-se haver um monitoramento para conhecimento do processo. Seria uma fase de aprendizagem na qual são levantados os principais fatores que afetam a qualidade do processo. Essa fase é importante para caracterizar bem a situação sob controle e, ainda, haver intervenções mais precisas em situações fora de controle.

O monitoramento do processo através das ferramentas estatísticas de controle permite detectar rapidamente as mudanças. Assim, uma investigação e ação corretiva pode ser realizada antes da produção de muitas unidades não conformes. Além disso, pode-se avaliar situações de controle com um olhar mais apurado para que sejam realizadas melhorias e diminuição da variabilidade do processo. Neste estudo, processo é entendido como todo o conjunto que envolve produção de produto ou serviço. Já o controle está relacionado ao atendimento de especificações.

Dentre as ferramentas do controle estatístico de processo, as mais importantes estão: gráfico de Pareto, diagrama de causa e efeito, diagrama de concentração de defeitos, carta de controle, diagrama de dispersão e folha de verificação. Todas essas ferramentas andam juntas com o desejo de todos os indivíduos da organização para melhoria contínua da qualidade.

Cartas de controle ou gráficos de controle são uma das mais poderosas ferramentas do CEP com a vantagem da fácil implantação, disponibilizando informações essenciais para a tomada de decisões (Carvalho, 2005). De acordo com Werkeman (2006), as cartas de controle são ferramentas de uso contínuo para monitoramento da variabilidade e para a avaliação da estabilidade de um processo.

As cartas de controle podem ser usadas para estimar parâmetros de processo de produção, monitoramento, avaliar variabilidade de um processo de acordo com as causas e, por meio dessa informação, determinar a capacidade de um processo de atingir as especificações. Em função do conhecimento do processo, juntamente com a avaliação da apresentação da carta de controle, podem ser aplicadas ações que gerem melhorias.

Ao alcançar a melhoria da qualidade com a eliminação de desperdício pode conduzir a custos menores, produtividades maiores, consumidores mais satisfeitos, aumento da reputação nos negócios, maior divisão de mercado e, por fim, mais lucro para a companhia. Henning *et al.* (2011) defende o aumento do valor agregado do processo ao utilizar a carta de controle como

ferramenta de qualidade, possibilitando um ganho na confiabilidade do processo e refletindo em um maior rendimento e consequentemente uma produção mais eficiente.

A variabilidade é uma característica comum a todo processo, tendo origem nas oscilações inerentes a cada uma das etapas. A variação do processo pode ser classificada com origem em causa comum (ou aleatória) ou em causa especial (ou assinalável). A variabilidade comum é atribuída a propriedades não controláveis ou com pouca influência individualmente. Já as causas especiais normalmente apresentam maiores magnitudes que as causas comuns e sofrem grande influência individual, atingindo níveis inaceitáveis de desempenho de processo.

Em um processo sob condição de controle atuam somente causas comuns como fonte de variações. Essas causas são previsíveis e, portanto, tem-se um processo estável. Via de regra, os processos trabalham sob controle, produzindo resultados aceitáveis. Ocasionalmente, ocorre a presença de causas atribuídas no processo resultando numa alteração para um estado fora de controle tanto pelo aumento ou diminuição da característica monitorada.

O objetivo da carta de controle é o monitoramento contínuo de um processo de forma a controlar as variabilidades para que haja estabilidade. Contudo, na presença de causas atribuídas, também é objetivo das cartas de controle detectar rapidamente a ocorrência de mudanças no processo. Desse modo, pode haver uma investigação seguida de uma ação corretiva antes que muitas unidades não conforme sejam produzidas.

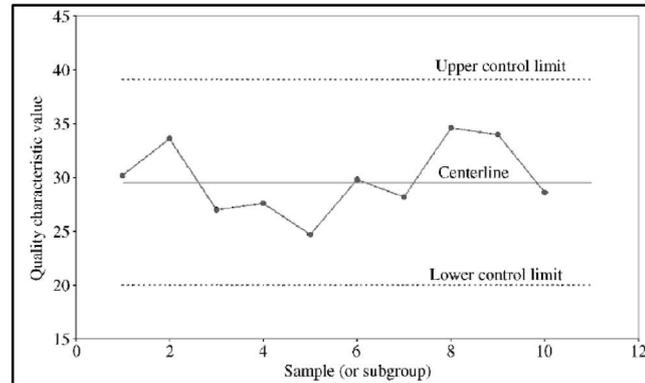
Para construir uma carta de controle parte-se da medição de amostras com o sistema sob condições de controle estatístico, de acordo com os conhecimentos prévios do responsável pelo processo. Ou seja, somente causas casuais podem estar presentes e, com isso, a variabilidade é apenas aquela inerente ao processo. A partir do conjunto de medições de uma amostra, em função do número da amostra ou do tempo com o sistema sob controle, são estimados os parâmetros do processo. Os limites estabelecidos nas cartas de controle são baseados no que são esperados quando todas as precauções foram realizadas (ASTM E1329-10).

Com os parâmetros estabelecidos, pode-se construir a carta de controle, para a característica da qualidade. O gráfico contém uma linha central (LC) que representa o valor médio do parâmetro no estado sob controle. E duas linhas paralelas à linha central chamada limite superior de controle (LSC) e limite inferior de controle (LIC). Os limites de controle são aqueles que, se a amostra der resultado entre eles, o processo é considerado sob condições de controle.

A carta de controle é um teste de hipótese de que o processo está em estado de controle estatístico. Cada medição é plotada como um ponto na carta de controle e ao unir os pontos tem-se uma melhor visualização da dispersão das medidas. Um ponto situado dentro dos limites

de controle significa não rejeitar a hipótese que está sob controle estatístico e um ponto situado fora dos limites de controle evidencia rejeitar a hipótese de controle estatístico. A figura 1 mostra um modelo de uma carta de controle.

Figura 1: Exemplo de uma carta de controle para um grupo de amostras apresentando os limites superior e inferior de controle, assim como a linha central.



Fonte: Mitra, 2016

Estão disponíveis vários tipos de cartas de controle: por variáveis, por atributos e especiais. Dentre eles, destaca-se com maior abrangência de aplicação de carta de controle por variáveis. As cartas de controle de média e amplitude, geralmente são construídas a partir da análise, com o processo aparentemente sob controle, de 20 a 25 amostras com replicatas de tamanho entre 4 e 6. Já para as cartas de controle de medidas individuais não são realizadas análises em replicatas (Montgomery, 2019).

Contudo, essa situação necessita alto investimento de tempo, recursos financeiros e amostras suficientes o que muitas vezes inviabiliza a aplicação. Além disso, medidas repetidas em um processo diferem muito pouco, produzindo um desvio-padrão muito pequeno. Nessas situações é apropriado usar a carta de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis, objeto de aplicação desse estudo. É comum usar um conjunto com aproximadamente 20 análises para estimar os limites de controle. Na carta de controle para medidas individuais e amplitudes móveis há a exigência de distribuição normal dos dados.

A carta de controle de medidas individuais usa a média das medições como linha central e a variabilidade do processo é estimada pela amplitude móvel (AM). A amplitude móvel é definida como a diferença absoluta do resultado de duas medições consecutivas: $am = |x_i - x_{i-1}|$. Os limites são estimados de modo a ficar 3 vezes a amplitude móvel distantes da linha central. Dessa forma, são usadas as equações abaixo para a linha central, os limites superior e inferior de controle para a carta de controle das medidas individuais:

$$LC = \bar{x}$$

$$LSC = \bar{x} + 3 \frac{\overline{am}}{d_2}$$

$$LIC = \bar{x} - 3 \frac{\overline{am}}{d_2}$$

em que \bar{x} é a média das medições, \overline{am} é a média das amplitudes móveis, como são usadas duas observações ($n=2$) para a amplitude móvel tem-se o fator tabelado $d_2=1,128$ para eliminar o vício do estimador (Montgomery, 2019). Para a carta de controle das amplitudes móveis, temos:

$$LC = \overline{am}$$

$$LSC = d_4 \overline{am}$$

$$LIC = Dd_3 \overline{am}$$

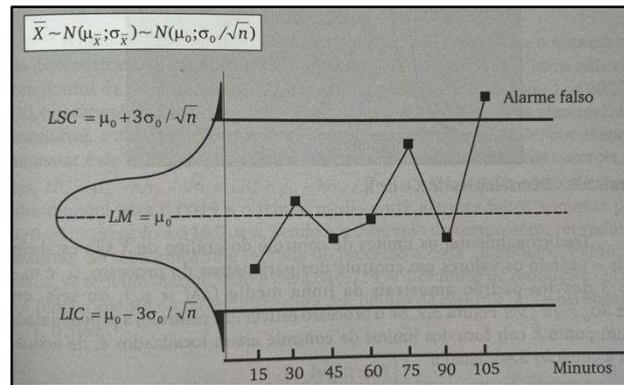
em que os fatores tabelados $d_4=3,267$ e $d_3= 0$ para $n=2$ são empregados para eliminar o vício do estimador (Montgomery, 2019).

Além da análise da presença ou ausência de pontos fora dos limites de controle, o estudo da dispersão dos pontos na carta fornece informações importantes a respeito do sistema medido. Em uma situação de controle estatístico espera-se um padrão aleatório de distribuição de pontos nos quais haja uma homogeneidade entre os pontos acima e abaixo da linha central. Um comportamento não aleatório da distribuição de pontos pode ser indício da presença de causa especial.

A avaliação visual da carta de controle facilita muito analisar possíveis alterações no processo. A presença de uma amostra fora dos limites de controle deve ser avaliada com critério (Costa, Epprecht e Carpinetti, 2018). Mesmo na distribuição normal e em condições de controle há uma pequena probabilidade de um ponto cair na região fora do limite de 3-sigma da média dos dados. Essa situação pode indicar um alarme falso.

Na figura 2 observa-se a presença de aleatoriedade em todo na linha central e a presença desse ponto fora de controle sozinho pode não evidenciar a condição de causas especiais atuando no sistema. Contudo, se for observado uma tendência crescente das medições seguido de um ponto fora dos limites, há forte indício de uma situação fora de condições de controle.

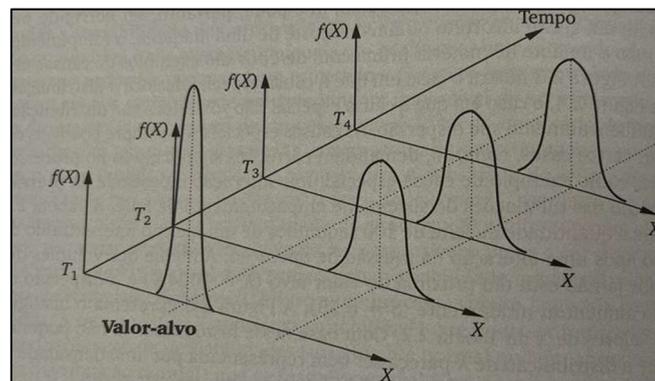
Figura 2: Presença de um alarme falso pode acontecer na carta de controle



Fonte: Costa, Epprecht e Carpinetti, 2018

A figura 3 ilustra no tempo T_1 o valor alvo e a amplitude esperada para a variável de interesse, caracterizando uma situação sob controle estatístico. Já no tempo T_2 é possível observar a alteração da média e aumento da amplitude, características confirmadas nas medições nos tempos T_3 e T_4 . A situação fora de controle pode ser caracterizada apenas pela alteração da média e/ou da amplitude. Não necessariamente os dois ocorrem em conjunto. Essa situação indica que provavelmente causas especiais estão atuando no processo, que devem ser tratadas para restabelecer a condição de controle no sistema.

Figura 3: Causa especial altera a média e a variabilidade do processo



Fonte: Costa, Epprecht e Carpinetti, 2018

Existem na literatura diferentes critérios para análise de cartas de controle (ASTM D6299-19, ASTM E1329-10, ISO 8258, Western Electric, 1956). É comum dentre esses critérios que o primeiro indicativo de um processo sob atuação de causas especiais seja a presença de um ponto fora dos limites de controle. Apesar dessa condição sozinha não caracterizar a situação fora de controle, a presença de medição além dos limites estabelecidos demanda que a carta de controle e o sistema recebam uma análise minuciosa.

A experiência e conhecimento do processo é a melhor forma de reconhecer um padrão e também interpretá-lo em função de causas atribuídas. Nesse sentido, é importante conciliar o conhecimento estatístico ao conhecimento do processo (Ramos, 2018). Conjuntamente, critérios suplementares são utilizados para aumentar a sensibilidade das cartas de controle a pequenas alterações no processo, de modo a responder mais rapidamente a uma causa especial de variação (Montgomery, 2019).

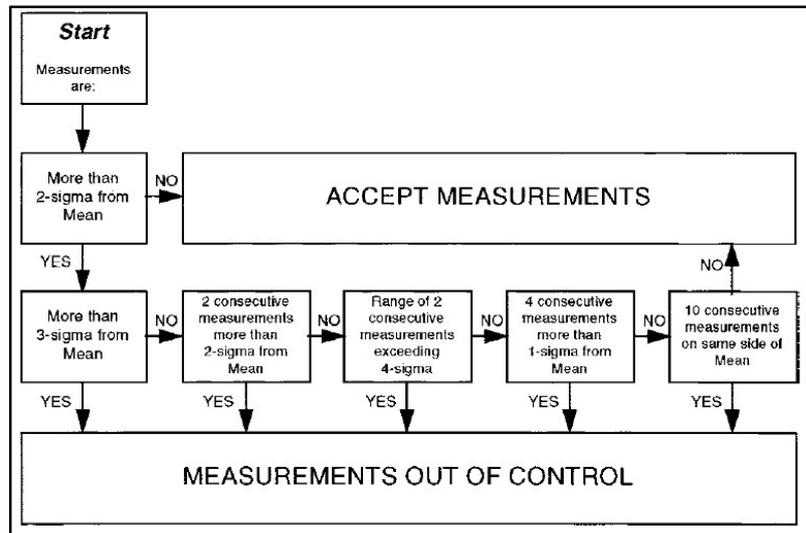
Vários critérios para a interpretação das cartas de controle podem ser aplicados simultaneamente para determinar se o processo não está sob controle. Contudo, a implementação de várias regras deve ser analisada com cautela (Montgomery, 2019; Costa, Epprecht e Carpinetti, 2018). Um dos primeiros critérios de análise de carta de controle foi publicado pela Western Electric (1956). Nesse documento constam regras (procedimento) sugestivas como padrão de comportamento para análise de cartas de controle. Tais regras são úteis para aumentar a sensibilidade das cartas de controle. São elas:

- a) Um ponto fora dos limites 3-sigma
- b) Dois de três pontos consecutivos caírem além do limite 2-sigma, no mesmo lado da linha central
- c) Quatro de cinco pontos consecutivos caírem a uma distância de 1-sigma ou além da linha central, considerando um mesmo lado
- d) Oito pontos consecutivos caírem em um lado da linha central

A norma ASTM E1329-10 é dedicada a diretrizes para verificação e uso de cartas de controle para monitorar/verificar se sistemas de medições espectroquímicos estão sob controle estatístico. Com o uso de cartas de controle para avaliar o sistema de medição há um ganho de confiabilidade metrológica pelo uso de mais uma ferramenta para garantia de resultados confiáveis.

Essa norma tem o propósito de ser empregada como um guia para evitar intervenções desnecessárias no sistema de medição. Nesse contexto, são aplicadas as regras de Westgard para determinar quando há a necessidade de ajustes no sistema de medição. As regras de Westgard estão esquematizadas na figura 4.

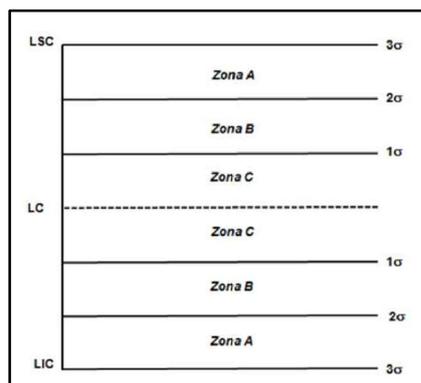
Figura 4: Esquema das regras de Westgard



Fonte: norma ASTM E1329-10

Para avaliação de cartas de controle é comum a divisão do gráfico em regiões – figura 5. Essas regiões são delimitadas pela quantidade de desvio-padrão distante da linha central, sendo útil para verificar situações fora de controle. A norma ISO 8258 – *Shewhart Control Charts* estabelece critérios de decisão em cartas de controle. Essas regras estão descritas a seguir e são bastante empregadas na literatura.

Figura 5 Carta de controle dividida em regiões, de acordo com a distância, em quantidade de sigma, da linha central.



Fonte: Oliveira (2013)

Os critérios estabelecidos pela ISO 8258 são:

- Regra 1 – Um ponto ou mais fora dos limites de controle
- Regra 2 – Nove pontos consecutivos de um mesmo lado da linha central
- Regra 3 – Seis pontos consecutivos em sentido ascendente ou descendente.
- Regra 4 – Catorze pontos crescendo e decrescendo alternadamente

- Regra 5 – Dois de três pontos consecutivos na zona A (maior que 2-sigma), do mesmo lado da linha central
- Regra 6 – Quatro de cinco pontos consecutivos na zona B ou A (maior que 1-sigma), do mesmo lado da linha central
- Regra 7 – Quinze pontos consecutivos na zona C – tanto acima quanto abaixo da LC
- Regra 8 – Oito pontos de ambos os lados da linha central, sem nenhum na zona C

Ainda sobre sistemas de medição, a norma ASTM D6299-19 aplica cartas de controle para avaliar o uso e desempenho de sistemas de medição. Essa norma indica o uso contínuo das cartas de controle em sistemas de medição analíticos para monitorar a precisão e desvios. Dessa forma, pode-se perceber potenciais pontos de melhoria do sistema de medição além de condições de trabalho ótimas e estáveis.

As regras da norma ASTM D6299-19 para critérios para avaliação de cartas de controle de medidas individuais, mesmo tipo de carta de controle aplicada a esse estudo são:

- a) Um ponto fora dos limites de controle
- b) Dois de três pontos na região maior que 2-sigma
- c) Cinco pontos consecutivos na região maior que 1-sigma e do mesmo lado da linha central
- d) Oito ou mais pontos do mesmo lado da linha central

Essas regras são simples e serão usadas para avaliar os dados de medição desse estudo.

Segundo Montgomery (2019), os critérios suplementares geralmente são utilizados até que o processo esteja sob controle. Depois disso, pode-se adotar apenas o critério básico (1 ou mais pontos fora do limite de controle), mas fica a cargo do analista responsável decidir quais regras serão empregadas.

É importante ressaltar que não se deve intervir em um processo sem conhecimento de todo o sistema (Ramos, 2018). Essa intervenção pode aumentar a variabilidade do sistema e torná-lo ainda mais instável. A condição de fora de controle deve estar bem caracterizada antes da intervenção, assim como o conhecimento necessário para intervir de forma eficaz e sem maiores prejuízos.

2.2 ÓLEO LUBRIFICANTE

Qualquer material intercalado entre duas superfícies a fim de reduzir o atrito e desgaste é chamado lubrificante. As principais funções dos lubrificantes são controle do atrito, controle de desgaste, controle de temperatura, controle da oxidação, transmissão de força, controle da corrosão, vedação, entre outros (Albuquerque, 1973).

Os óleos lubrificantes são produtos formulados a partir do óleo básico, que é uma fração do destilado de petróleo. Ao óleo básico são adicionados diferentes tipos de aditivos de acordo com a funcionalidade do óleo lubrificante. Os aditivos mais comumente usados são os detergentes/dispersantes, antioxidantes, anticorrosivo, extrema pressão, entre outros (site Petrobrás¹).

Uma vez no compartimento, o óleo lubrificante pode sofrer degradação de várias maneiras. A contaminação por combustível é um problema comum em lubrificantes de compartimento motor. A queda da viscosidade devido à degradação do aditivo de aumento de viscosidade é outro problema. Se houver um sistema de resfriamento deficitário, ocorre a oxidação devido ao aumento da temperatura do lubrificante e consequente aumento da acidez total pela formação de grupos carboxílicos. A contaminação externa com água ou particulados pode acontecer inclusive na estocagem do material em recipiente com vedação inadequada.

Dessa forma, avaliar a condição do lubrificante na máquina é uma estratégia importante pela economia tanto pelo aumento do intervalo de trocas do óleo quanto pela diminuição de eventos de manutenção corretiva do equipamento. A redução da quantidade de troca de óleo é importante para diminuição de custos, ao evitar desperdícios, e também por gerar menos resíduo para natureza.

Nesse sentido, a análise do óleo lubrificante é considerada uma técnica de manutenção preditiva uma vez que a condição do óleo lubrificante está associada ao estado da máquina. Por exemplo, muitas vezes a queda da viscosidade pode ser devido à mistura de lubrificantes de diferentes compartimentos, evidenciando vazamentos na máquina. Com isso, atitudes são tomadas preventivamente antes que o maquinário seja danificado e, assim, reduz-se o tempo de máquina parada havendo menos perdas de produtividade.

Existe um número crescente de análises para monitoramento das características de óleos lubrificantes. Os ensaios a seguir são alguns exemplos: viscosidade, teor de água, acidez total,

1

<https://petrobras.com.br/data/files/01/47/2E/48/104ED7105FC7BCD7E9E99EA8/Manual%20de%20Oleos%20Basicos%20Lubrificantes%202021.pdf> – Acessado em 28/01/2023

contagem de partículas, basicidade total, ponto de fulgor, ponto de inflamação, dispersância, microscopia, corrosão em lâmina de cobre, ferrografia, diluição por combustível, oxidação, four ball, quantificação de elementos químicos.

A presença de metais nos óleos lubrificantes pode estar associada a diferentes fatores. Dessa forma, o acompanhamento da concentração desses metais é um parâmetro importante para controlar a qualidade de óleos lubrificantes. Elementos como cálcio, fósforo e zinco são relacionados com a presença de aditivos, principalmente em óleos do compartimento motor (Stepina e Vesely, 1992). Já a presença dos elementos alumínio e cobre estão ligados a desgastes do equipamento (Totten, Westbrook, Shah, 2003). O silício, por exemplo, é associado tanto à aditivação quanto à contaminação externa, sendo necessário uma interpretação mais minuciosa desse elemento, possivelmente com análises complementares.

2.3 SISTEMA DE MEDIÇÃO

A espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês Inductively Coupled Plasma by Optical Emission Spectrometry) é uma das ferramentas mais utilizadas para a determinação de elementos e traços em diversos tipos de amostras. Os elementos podem ser analisados simultaneamente, o que torna esta técnica rápida e com baixo consumo de amostra.

Na análise de ICP-OES a amostra é introduzida no equipamento através de uma bomba peristáltica, para a maioria dos equipamentos comerciais. Em seguida, a amostra é nebulizada com o uso de argônio e transforma-se em gotículas de diversos tamanhos. O argônio atua como carreador que transporta a amostra até a tocha, na qual é atomizada a uma temperatura típica entre 4.000 – 6.000 °C. A presença de argônio torna o ambiente quimicamente inerte, o qual diminui a probabilidade de formação de óxidos, assim como os processos de auto-absorção e auto-reversão (Holler, Skoog e Crouch, 2009).

Ao ser excitado os elétrons do átomo a ser analisado ocupam orbitais mais altos e, ao retroceder para o estado fundamental, há a emissão de um fóton de radiação. O comprimento de onda (linhas) da radiação emitida é característica para cada elemento e para cada transição eletrônica. Algumas linhas são mais intensas, relativas às transições mais prováveis de acontecer no átomo e, conseqüentemente, apresentam maior sinal. O detector do equipamento quantifica os fótons emitidos para cada comprimento de onda característico do elemento a ser analisado e, por conversão através de uma curva de calibração, obtêm-se a estimativa de concentrações dos elementos.

A curva de calibração deve abranger a faixa de concentração do elemento na amostra e apresentar linearidade para obter resultados confiáveis. Para criação de curvas de calibração são analisados padrões de diferentes concentrações a partir de um padrão com rastreabilidade ao INMETRO. Os padrões devem ter a mesma matriz, solvente e ser analisado sob a mesma condição da amostra para diminuir vícios de análises.

Dentre as vantagens dessa técnica, destacam a baixa probabilidade a interferências químicas devido, principalmente, às altas temperaturas. Outro diferencial dessa análise é a facilidade de obter bons espectros de diferentes elementos simultaneamente, alta sensibilidade e a faixa de linearidade da curva de calibração de várias ordens de magnitude (Holler, Skoog e Crouch, 2009).

Para se conseguir a baixa interferência são necessários equipamentos ópticos de alta resolução, o que torna o ICP-OES um instrumento caro, quando comparado a outras técnicas de análise elementar. Além disso, o custo de operação é elevado uma vez que é um instrumento complexo, exigindo analistas bem treinados. Outra desvantagem é a possibilidade de efeito matriz. Contudo, pode reduzir esse efeito por diversas ações, tais como: tratamentos de amostras, estratégias de calibração e configuração adequada do equipamento para torná-lo mais robusto.

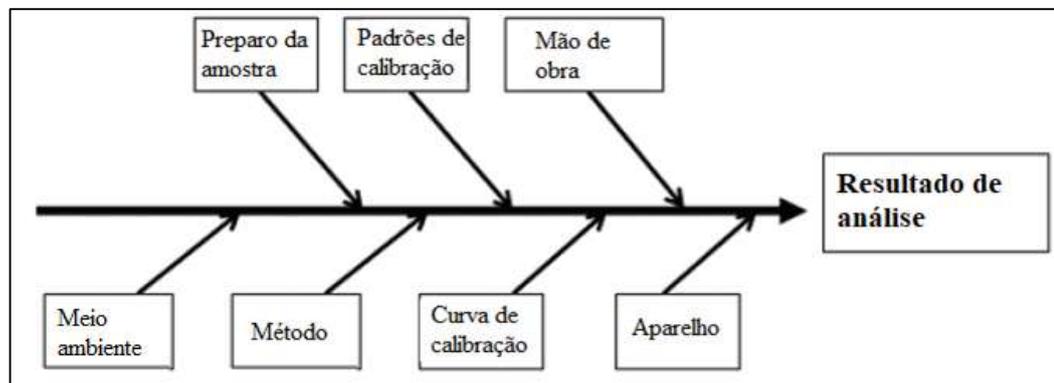
O ICP-OES é uma técnica muito empregada para a análise de óleos lubrificantes para quantificação de vários elementos químicos ao mesmo tempo. Podem ser analisados os elementos de aditivação, desgaste e contaminação externa. Para cada um dos elementos analisados tem-se uma curva de calibração que deve ser rigorosamente criada e avaliada antes de realizar análises com amostras.

Existem várias metodologias para o preparo da amostra, sendo essa uma etapa crítica do processo de análise. A principal e mais utilizada técnica de preparo de amostra é a diluição com solvente orgânico devido à praticidade, rapidez e à possibilidade de realizar a análise direta da amostra. A diluição da amostra tem a desvantagem da presença de vapores orgânicos no plasma que pode causar instabilidade e formação de fuligem (Lienemann et al, 2007) e a necessidade de uso de padrões orgânicos para criação da curva de calibração, que são bastante caros.

A diferença de viscosidade dentre os óleos lubrificantes é um problema na formação de gotículas de amostras no nebulizador. Amostras mais viscosas produzem gotículas maiores, que têm dificuldade de alcançar a tocha. Para compensar a menor quantidade de material analisado em amostras muito viscosas, usa-se um padrão interno na solução diluente do padrão e da amostra além da própria diluição equilibrar a diferença de viscosidade.

A análise de óleo lubrificante por ICP é complexa e exige uma avaliação criteriosa de vários fatores para assegurar resultados confiáveis. A introdução da amostra é a parte mais frágil do processo de análise e, na maioria dos casos, a etapa que mais introduz variabilidade no resultado. Contudo, existem outras causas de problemas importantes que devem ser avaliadas para considerar um equipamento sob condições de controle. Entre as causas destaca-se o treinamento de analistas para que haja mão de obra qualificada que consiga avaliar bem o sistema de medição. A figura 6 apresenta um diagrama de causa e efeito com os principais problemas característicos da análise de em ICP.

Figura 6: Diagrama de causa e efeito para análise de amostras por ICP



Fonte: autoria própria

É importante que os laboratórios sigam normas para realizar a análise de concentração de elementos em óleos lubrificantes, dessa forma, diferentes laboratórios têm resultados comparáveis. Existem vários métodos disponíveis para análises de óleos lubrificantes por ICP, como as normas ASTM D5185, ASTM D4951 e ASTM D7260. Esses métodos determinam o tipo de amostra a ser analisada, a amostragem e preparo, linhas que podem ser usadas para cada elemento, faixas de concentração e precisão, entre outros parâmetros.

Todas as etapas de um processo de medição devem ser executadas com o máximo de rigor. Além disso, o ambiente deve estar limpo para diminuir a probabilidade de contaminações externas da amostra. Tudo isso é importante para alcançar resultados precisos e evitar desvios de medição. Resultados de medições devem ser confiáveis pois sempre são usados para subsidiar alguma tomada de decisão (Manual da qualidade – MAPA). Dessa forma, protocolos de monitoramento de sistemas de medição e de metodologias de análises são importantes para garantia de resultados confiáveis.

2.4 METROLOGIA

A metrologia (palavra de origem grega: metron = medida; logos = ciência) é a ciência que estuda as medidas e as medições, abrangendo todos os aspectos teóricos e práticos, qualquer que seja a incerteza de medição e em qualquer campo (VIM, 2012). No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO – que, dentre as competências e atribuições, destaca a execução de políticas nacionais de metrologia e da qualidade (site Inmetro).

O objetivo da metrologia é garantir a confiabilidade de sistemas de medição de modo a atender a especificações técnicas, regulamentos e normas existentes. Dessa forma, a metrologia é a ferramenta usada para avaliar a conformidade de produtos e processos, garantia de relações justas de trocas (relações comerciais). Para isso, é imprescindível que haja qualidade de produtos e serviços através da calibração de instrumentos e da realização de ensaios.

Dentre os benefícios de um sistema metrológico bem implementado está:

- Garantia de qualidade do produto final favorecendo a realização de negociações de confiança e como diferenciador tecnológico e comercial para as empresas
- Redução do consumo e o desperdício de matéria prima por gerir a calibração de componentes e equipamentos com conseqüente aumento de produtividade
- Diminuição da possibilidade de rejeição do produto por resguardar princípios éticos e morais da empresa e por evitar desgastes que podem comprometer sua imagem no mercado

Todas essas vantagens são conseqüências de atendimento a normas nacionais e/ou internacionais que definem condições de realização de um produto e/ou serviço. Dentre elas, tem-se o INMETRO, ABNT (Associação Brasileira de Normas e Técnicas), ISO (do inglês, International Organization for Standardization), ASTM (do inglês, American Society for Testing and Materials) entre outros.

Dentre os órgãos citados acima, o ISO é um dos órgãos mais reconhecidos no mundo. As normas da Organização Internacional de Padronização (ISO) são padrões internacionais reconhecidos como garantidoras de que produtos e serviços cumprem o objetivo a que se destinam. No mercado, ao empregar a norma ISO, há uma maior facilidade em acessar novos negócios, garantia de nivelamento de campo de atuação e facilidade no comércio global. Para as empresas, o emprego dessas normas pode ser usado como ferramenta para aumento de produtividade, diminuição de erros e redução de custos (site ISO).

Dentre as normas ISO destaca-se a ISO 9001:2015, que é o sistema de gestão da qualidade para garantir excelência no produto e/ou serviço prestado para a organização. O sistema de acreditação padrão ISO 9001 procura garantir que produtos e/ou serviços prestados são consistentes e seguem o padrão de qualidade definido pela empresa. Além disso, em sua versão de 2015 essa norma exige o processo de planejamento estratégico das empresas agregando valor à empresa e favorecendo as relações comerciais. A ABNT é o órgão responsável pela versão brasileira dessa norma (ABNT ISO 9001:2015).

A norma ISO IEC 7025 especifica o rigor necessário de requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e de calibração para que atinjam a capacidade técnica na validação dos resultados que produzem. Dentre essas exigências, está a garantia de qualidade do resultado, no requisito 5.9 (ABNT ISO IEC 17025:2017). Esse requisito abrange a importância do monitoramento contínuo para a validade dos ensaios realizados e acompanhamento de possíveis tendências de análises realizadas pelos laboratórios.

Dentre os procedimentos de assegurar a qualidade de um resultado destacam-se: manutenções nos equipamentos, criação de curvas de calibração, verificações periódicas, análise de estabilidade do equipamento, cartas de controle, entre outros.

Carta de controle é uma ferramenta fácil, prática e eficaz no monitoramento de sistemas de medição. Na literatura existem vários estudos que empregam cartas de controles como ferramenta para avaliação de resultados de medição (Haag, 2015; Rocha, 2007; Silva, 2003; Silva, 2017; Hack, 2012; Oiano-Neto, 2009). Há também normas internacionais que parametrizam o uso de cartas de controle para monitoramento de sistemas de medição (ASTM D6299-19; ASTM E1329-10). Há ainda guia orientativo para estudo de cartas de controle para avaliação de curva de calibração de equipamentos analíticos, facilitando a operacionalização do requisito de garantia do resultado estabelecido pela ISO 17025 (Turuta, 2015).

O emprego de amostras de controle com análises periódicas para monitoramento do processo de análise e conseqüente avaliação das condições analíticas é um recurso bastante usado para garantia de qualidade do resultado. As cartas de controle são uma ferramenta interessante para avaliação desses resultados de medições das amostras de controle. Com isso, tem-se cartas de controle como um auxílio metrológico para aumentar a confiabilidade dos resultados de análise reportados. Ao diagnosticar uma situação fora de controle, a análise é imediatamente interrompida de modo que não sejam enviados resultados não confiáveis aos clientes.

A norma ASTM E1329-10 determina um procedimento para verificação e uso de cartas de controle em análises espectroquímicas sob controle estatístico. Além disso, estabelece

critérios para avaliar quando ações corretivas são necessárias. Para isso, são usadas amostras de controle para verificar a resposta instrumental. Assim, pode-se ter intervenções mais assertivas ao equipamento, sem haver calibrações desnecessárias ou não reconhecer o momento de intervir ao aparelho.

Ainda segundo a norma ASTM E1329-10, se houver necessidade de padronização frequente e rotineira, cartas de controle podem ser usados para monitorar a eficácia da padronização analisando e registrando a amostra de controle. Quando as leituras da amostra de controle saem dos limites sob essas condições, a correção pode exigir a redeterminação dos sinais relativos dos padrões, verificações e calibrações. Para essa norma, o uso das regras de Westgard para avaliação das cartas de controle é o procedimento mais adequado.

A norma ASTM D6299-19 é mais geral ao aplicar técnicas estatísticas de garantia de qualidade para avaliar o desempenho de sistemas de medições analíticos em geral, e não apenas para análises espectroquímicas como a norma ASTM E1329-10. Monitorar a estabilidade e precisão de uma amostra de teste é o primeiro item de um programa de controle de qualidade para sistemas de medições individuais estabelecido pela norma ASTM D6299-19.

Por indicar a carta de controle para medidas individuais entre as ferramentas a norma ASTM D6299-19 para controle estatístico de qualidade, há a necessidade que os dados sigam o modelo de distribuição normal. São indicados no mínimo 15 resultados de medição para estabelecer os limites de controle. Os parâmetros para avaliação de cartas de controle indicados por esta norma são simples e fáceis de aplicar, conforme descritos no item 2.1.

A variabilidade de um sistema de medição está associada ao somatório da presença de pequenos erros aleatórios de cada uma das etapas do processo, desde a amostragem até a análise final da amostra. Quando não está presente uma causa especial gerando erros sistemáticos é mais provável que o processo esteja sob condições de controle estatístico.

3 MÉTODOS

3.1 BASE DE DADOS

Para o desenvolvimento deste estudo foram empregados 3 equipamentos de mesma marca, modelo e configurados para realizar análises segundo a mesma metodologia, ASTM D5185: Método de teste padrão para determinação multielementar de óleos lubrificantes novos e usados e óleos básicos por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.

Antes de iniciar as medições foi assegurado que os equipamentos estavam sob condições de controle e apresentando resultados de medições precisas, livres de vícios. Para garantir a precisão foram analisados padrões internacionais diferentes dos usados para ajustes dos equipamentos e os resultados estavam dentro do esperado.

Foi usada uma amostra referência de óleo lubrificante para as medidas individuais de concentração dos elementos alumínio, cálcio, cobre, fósforo e zinco. As análises aconteceram em diferentes horários e dias, totalizando 30 medições. As concentrações indicadas em cada um dos equipamentos para cada um dos elementos foram usadas para construir cartas de controle de medições individuais e cartas de controle de amplitudes móveis.

Os resultados obtidos para cada um dos equipamentos foram omitidos por questão de sigilo. Todos os resultados de análise estão expressos na unidade de mg/kg (miligrama de analito por quilograma de amostra), que equivale ao resultado em ppm (partes por milhão).

3.2 ETAPAS DA ANÁLISE

A partir dos dados de resultados de análises da amostra controle foram estimados os limites de controle superior e inferior, assim como a linha central para as cartas de controle de medida individual e de amplitude móvel. Foram usadas as equações descritas no referencial teórico para calcular os limites de controle.

Cada carta de controle caracteriza a medição de concentração do elemento no equipamento descrito. Ou seja, cada elemento apresenta 3 cartas de controle para as medidas individuais e para amplitude móvel. Como se trata da mesma amostra de controle e os equipamentos operam segundo a mesma metodologia, os resultados de cada um dos equipamentos podem ser comparáveis entre si.

Para criação de cartas controle de medidas individuais é necessário que os dados sigam a distribuição Normal. Para avaliar a normalidade de cada um dos conjuntos de dados, foi realizado o teste de normalidade com uso do *software R* utilizando as opções Anderson-Darling e também Shapiro-Wilk. Nos testes de normalidade, tem-se a hipótese H_0 : dados normais e H_1 : dados não normais. Foi considerando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

As cartas de controle foram construídas a partir do *software EXCEL*[®] para facilitar a implementação na rotina uma vez que os usuários estão acostumados a usá-lo. As equações para cálculo dos limites foram programadas de acordo com as fórmulas citadas no referencial teórico e houve a conferência dos limites encontrados com o *software R*.

Os limites de controle foram realizados por tentativas. Ou seja, dados que estejam além dos limites de controle foram retirados e novos parâmetros de controle foram calculados sem esses dados. Destacamos que a determinação dos limites de controle é conhecida como Fase 1 e o efetivo monitoramento com os elementos definidos na Fase 1 é conhecido como Fase 2. Para facilitar a análise das cartas de controle das medidas individuais foi apresentado marcações em 3-sigma (LSC3 E LIC3), 2-sigma (LSC2 e LIC2) e 1-sigma (LSC1 e LIC1).

Os resultados e discussão estão separados para cada um dos elementos analisados. Para as cartas de controle com todos os dados foram empregados os dados em ordem cronológica de obtenção independentemente do equipamento obtido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das probabilidades de significância (p-valor) para os testes normalidade estão expressos nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Resultado de p-valor para o teste de normalidade de Anderson-Darling, implementado no R para o conjunto de dados estudados

<i>Elemento</i>	<i>Aparelho 1</i>	<i>Aparelho 2</i>	<i>Aparelho 3</i>
<i>Al</i>	0,5950	0,7893	0,9258
<i>Ca</i>	0,2513	0,5490	0,5066
<i>Cu</i>	0,5483	0,6786	0,9351
<i>P</i>	0,3126	0,5476	0,5430
<i>Zn</i>	0,5375	0,2756	0,7116

Fonte: Autoria própria

Tabela 2 – Resultado de p-valor para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, implementado no R para o conjunto de dados estudados

<i>Elemento</i>	<i>Aparelho 1</i>	<i>Aparelho 2</i>	<i>Aparelho 3</i>
<i>Al</i>	0,6477	0,7631	0,8912
<i>Ca</i>	0,2188	0,4474	0,4821
<i>Cu</i>	0,6967	0,4121	0,9807
<i>P</i>	0,1523	0,5387	0,6627
<i>Zn</i>	0,5814	0,3837	0,7517

Fonte: Autoria própria

Para todos os conjuntos de dados analisados, um p-valor maior que α . Logo, não podemos rejeitar a hipótese de normalidade dos dados. Dessa forma, pode-se usar a carta de controle para medições individuais nesses dados.

4.1 – ALUMÍNIO

A tabela 3 apresenta os limites de controle estimados para o elemento alumínio em cada um dos equipamentos e também considerando todos os dados como um bloco único. A partir desses dados, foram construídas as cartas de controle para cada um dos equipamentos.

É possível observar que os valores calculados dos parâmetros de controle para medidas individuais e amplitudes móveis em cada um dos equipamentos e usando todos os dados são próximos entre si. O aparelho 1 apresenta uma menor faixa para os limites de controle de amplitudes móveis, os aparelhos 2 e 3 apresentam faixas de praticamente o mesmo tamanho. Ao reunir todo conjunto de dados a faixa de controle aumenta de forma ligeira.

Tabela 3 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento alumínio obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.

		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	18,22	17,89	18,28	18,57
	LC	16,64	16,21	16,53	16,59
	LIC	15,06	14,52	14,77	14,61
Amplitudes móveis	LSC	1,94	2,07	2,15	2,43
	LC	0,59	0,63	0,66	0,74
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria

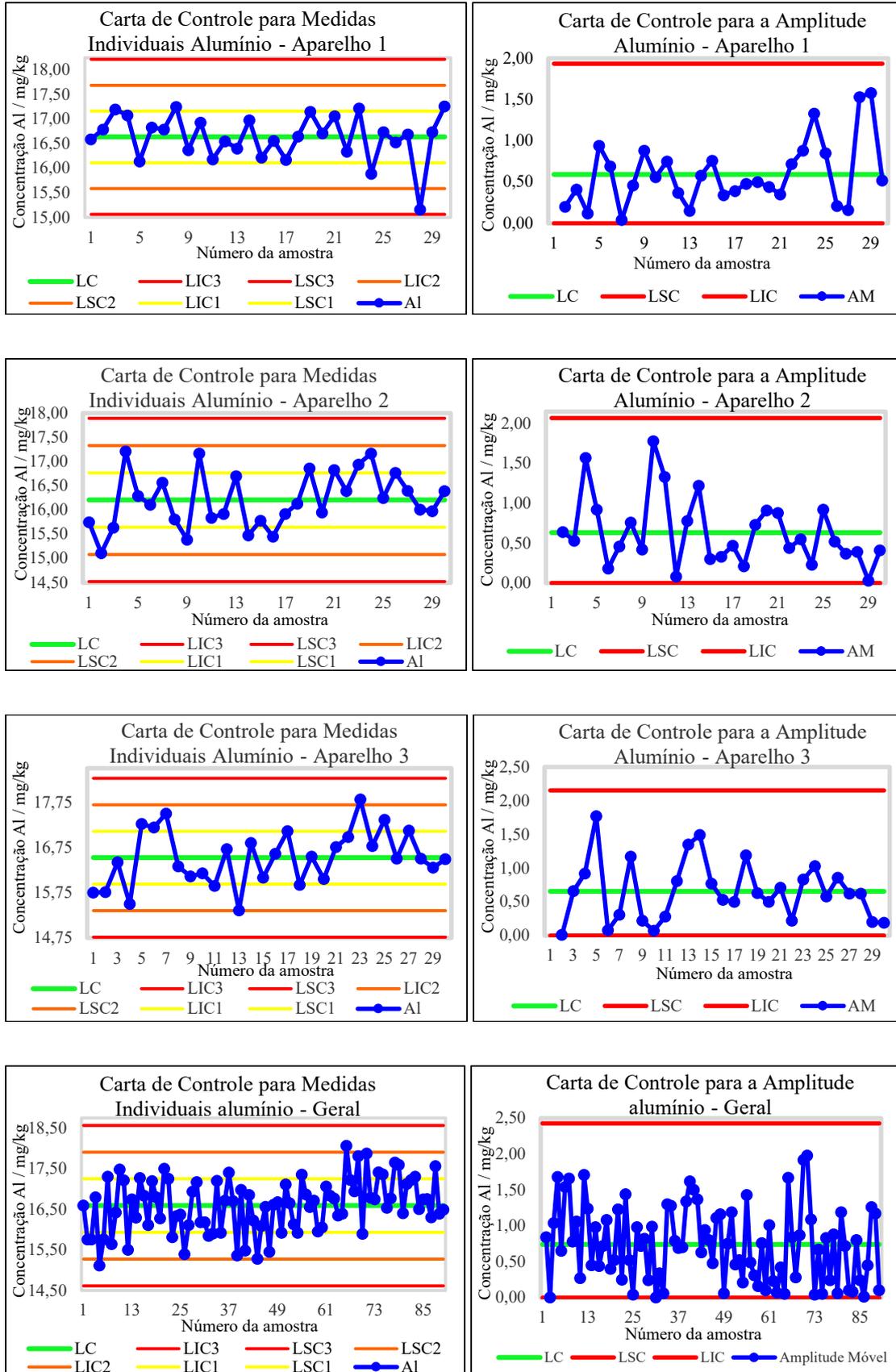
A figura 7 apresenta as cartas de controle para o alumínio. Podemos observar que todos os pontos estão dentro dos limites de controle tanto para as cartas dos equipamentos individuais quanto para a carta usando todo o conjunto de dados. Em todas as cartas de controle para o alumínio os pontos estão majoritariamente na região entre 2-sigma mostrando que a condição de controle está bem estabelecida nos equipamentos e não há violação das regras de controle listadas no referencial teórico.

Na carta de controle das amplitudes móveis não são observados pontos fora de controle. Verifica-se um aumento na amplitude dos pontos a partir da medição número 24 para o equipamento 1, enquanto nos equipamentos 2 e 3 há uma diminuição da variabilidade a partir da 15ª medição. Ressaltando que não há nenhum ponto fora dos limites de controle.

A menor variabilidade do aparelho 1 em relação aos demais aparelhos indica a possibilidade de pontos de melhoria nos equipamentos 2 e 3 com o objetivo de ter pontos de medição mais próximos à linha central.

Ao considerar todos os resultados de análises como um conjunto único, observa-se que há um ligeiro aumento na faixa dos limites de controle para medidas individuais e também para a amplitude móvel. Os limites de controle usando todo o conjunto de dados seria mais interessante para ser empregado no monitoramento do sistema por aparentar uma maior quantidade de dados e, com isso, ter uma maior robustez.

Figura 7 – Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de alumínio na amostra referência.



Fonte: A autoria própria

4.2 – CÁLCIO

A tabela 4 apresenta os limites de controle para medidas individuais e para a amplitude móvel estimados para o elemento cálcio em cada um dos equipamentos e também considerando todos os dados como um bloco único.

Tabela 4 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cálcio obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.

		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	4.067,20	4.043,53	3.937,53	4.092,81
	LC	3.743,86	3.794,06	3.688,66	3.759,91
	LIC	3.420,52	3.544,53	3.439,80	3.427,01
Amplitudes móveis	LSC	397,19	306,51	305,70	408,93
	LC	121,58	93,82	93,57	125,17
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

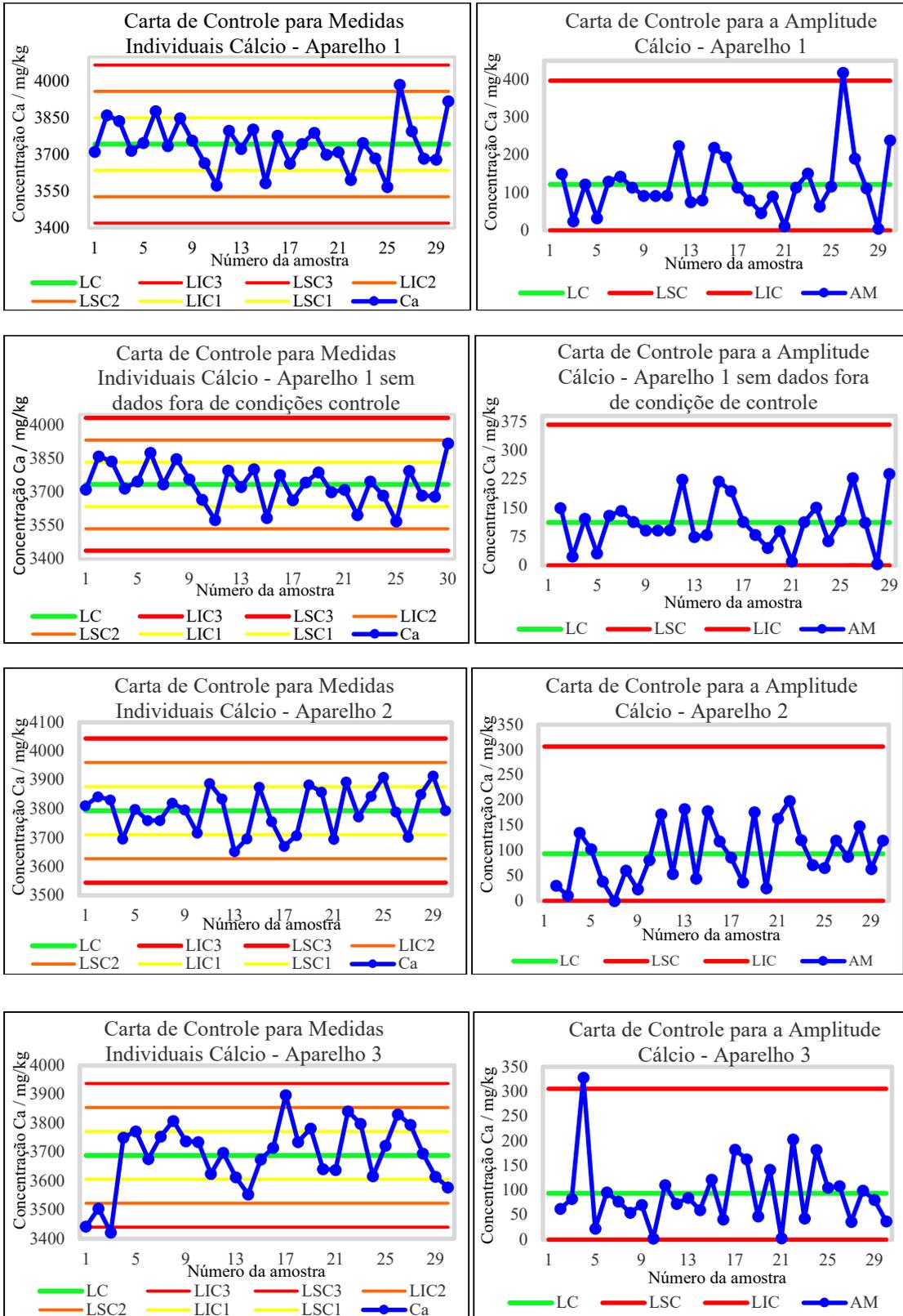
Fonte: Autoria própria

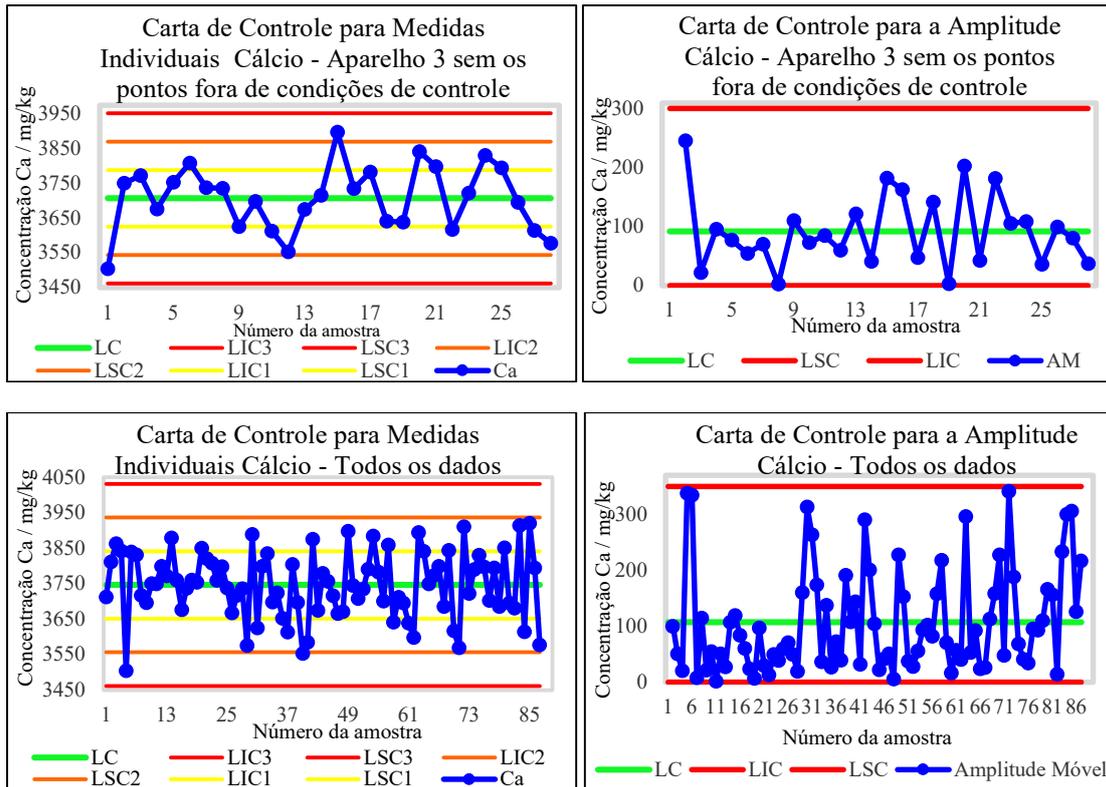
Ao comparar os parâmetros de controle calculados para o cálcio entre os três equipamentos e até mesmo englobando todos os dados reunidos, observa-se valores relativamente próximos. A média da carta de controle das medidas individuais são próximas entre si para os três equipamentos, assim como os limites de controle. Ao contrário do alumínio, para o cálcio há uma maior variabilidade no equipamento 1.

A figura 8 mostra as cartas de controle obtidas para o elemento cálcio. Para esse elemento houve medições fora de condições de controle para os dados dos aparelhos 1 e 3. Como os limites de controle foram estimados por tentativas, os pontos fora de controle foram retirados e novos limites de controle foram estimados para o sistema de medição. Os limites estimados após a retirada de medições fora das condições de controle são mais representativos para a análise.

A carta de controle após a retirada do ponto 26 do aparelho 1 – fora de condição de controle – tanto da carta para medidas individuais quanto para a carta de amplitudes móveis também está apresentada na figura 8. Com isso, tem-se dados estatisticamente sob controle. Há uma distribuição de pontos homogênea em torno da linha central para a carta de controle de medidas individuais. A maioria dos pontos está entre a região de 2-sigma nos dois lados da linha central.

Figura 8 – Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de cálcio na amostra referência.





Nas cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para as análises de cálcio no aparelho 2 podemos avaliar a presença de todos os pontos dentro dos limites de controle, o que caracteriza que o equipamento é previsível para essa faixa de medição. Todas as amostras analisadas apresentaram resultados dentro da faixa de 2-sigma tanto abaixo, quanto acima da linha central, com uma boa distribuição dos pontos em torno da média.

Para os dados de medição do cálcio no aparelho 3, tem medições fora de controle tanto para as medidas individuais quanto para a amplitude móvel. Essa situação aconteceu para a terceira amostra analisada. Ao retirar esse ponto para obter os parâmetros de controle corretos, foi necessário retirar também o dado da primeira análise, que já estava no limite inferior de controle para a carta de medidas individuais.

Após a retirada dos pontos fora dos limites de controle do equipamento 3 foi possível obter novos limites de controle. Há uma boa dispersão de pontos em torno da linha central e ainda restam pontos com resultados acima de 2-sigma dos dois lados da média. Porém, não descaracteriza a condição de controle do equipamento.

Ao empregar todo o conjunto de resultados de análise de concentração de cálcio na amostra de controle foram retirados os pontos que estavam fora dos limites de controle para os aparelhos 1 e 3. Por empregar mais pontos e 3 diferentes equipamentos, esses limites de controle usando todo conjunto de dados são considerados mais interessantes para o controle dos

equipamentos. A partir da retirada dos pontos fora dos limites de controle foram obtidos novos limites, que estão descritos

Tabela 5 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cálcio obtidos em cada um dos aparelhos para uma amostra referência após eliminar os pontos fora de controle nos dados dos aparelhos 1 e 3. Os dados estão na unidade de mg/kg.

		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	4.034,18	4.043,53	3.951,91	4.031,26
	LC	3.735,47	3.794,06	3.707,01	3.746,51
	LIC	3.436,77	3.544,53	3.462,10	3.461,76
Amplitudes móveis	LSC	366,93	306,51	300,83	349,78
	LC	112,31	93,82	92,08	107,07
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria

A tabela 5 está descreve os parâmetros de controle após retirados os dados de análise referente à situação fora de controle. A avaliação dessa tabela mostra a redução da faixa de valores entre os limites superior e inferior de controle, como esperado. Além disso, os valores da linha de média de resultados dos equipamentos ficam mais próximos entre si. Na carta de controle de amplitude móvel, o limite superior de controle do cálcio no aparelho 1 diminuiu, porém ainda é maior que os demais equipamentos, mostrando uma maior variabilidade das análises nesse equipamento.

A presença de condições fora de controle em dois dos três equipamentos estudados mostra a necessidade de maior atenção aos pontos apontados no diagrama de causa e efeito – figura 6. Como o vício do equipamento foi minimizado antes de cada análise, acredita-se que os desvios sejam devido ao preparo da amostra, solvente, condições de ambiente e possíveis problemas no sistema de introdução de amostra no equipamento, como capilares, nebulizador, tochas, bobinas, avaliação do solvente, etc.

4.3 – COBRE

A tabela 6 apresenta os limites de controle para medidas individuais e para a amplitude móvel estimados para as análises do elemento cobre em cada um dos equipamentos e também considerando todos os dados como um bloco único. A partir desses dados, foram construídas as cartas de controle para cada um dos equipamentos – figura 9.

A avaliação da tabela 6 mostra que todos os valores dos limites de controle para as medidas individuais estão próximos entre si, inclusive para as estimativas com todos os

resultados de análises para o cobre. O aparelho 2 apresenta uma maior variabilidade, que pode ser observado pelo maior limite superior de controle valor para os parâmetros da carta de amplitude móvel.

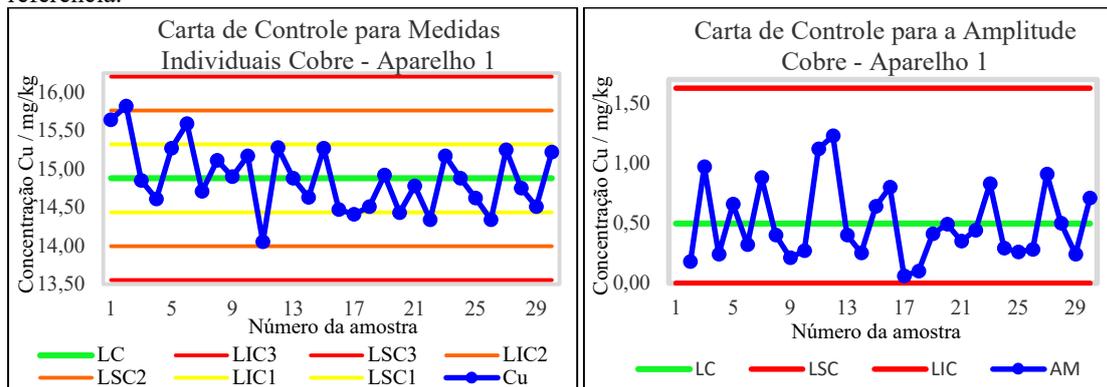
Tabela 6 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cobre obtidos em cada um dos aparelhos para uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.

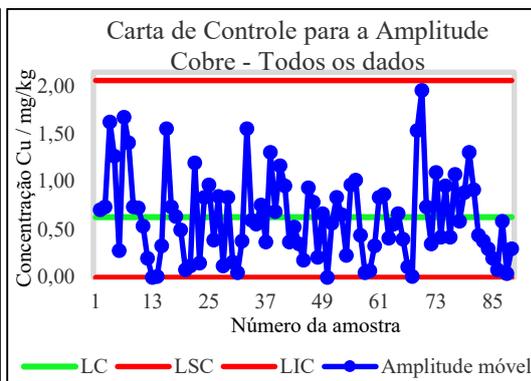
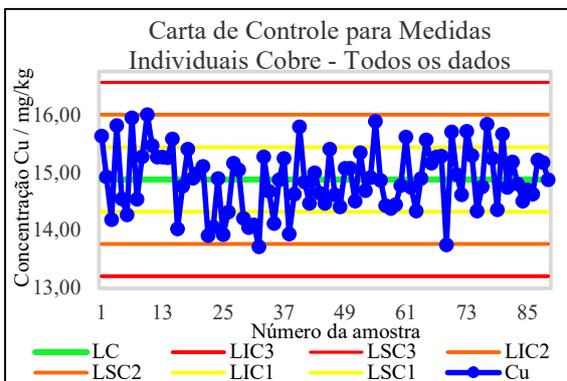
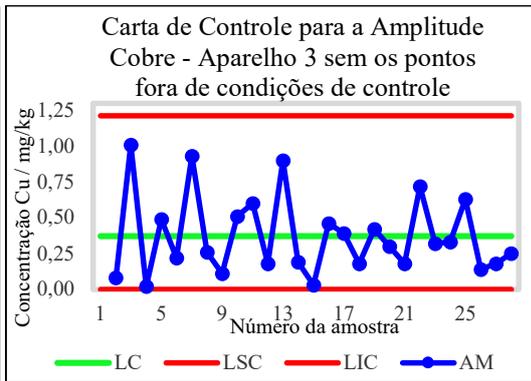
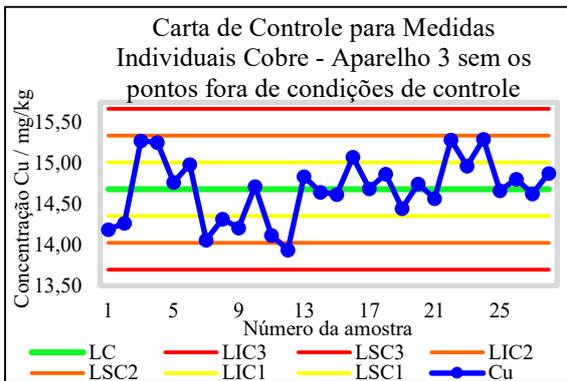
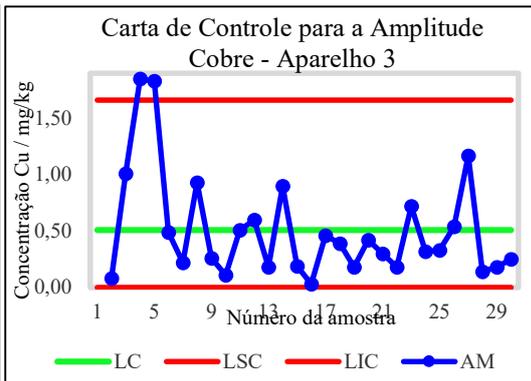
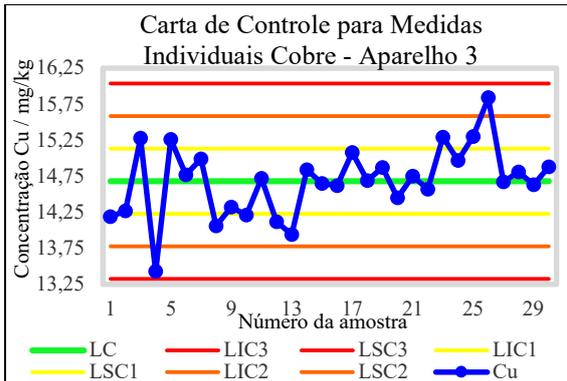
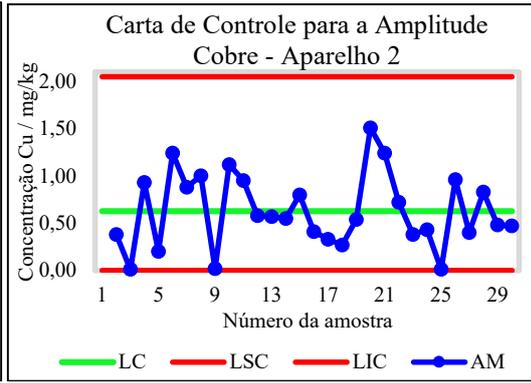
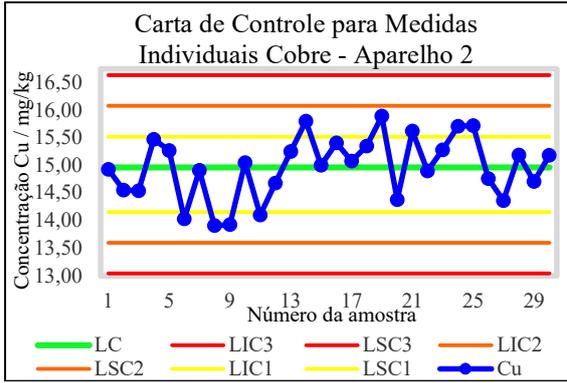
		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	16,20	16,64	16,04	16,64
	LC	14,88	14,97	14,68	14,87
	LIC	13,56	13,04	13,33	13,10
Amplitudes móveis	LSC	1,63	2,05	1,66	2,17
	LC	0,50	0,63	0,51	0,67
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria

Na figura 9 tem-se todas as cartas de controle obtidas para a análise do elemento cobre. As cartas de controle relativas às análises nos aparelhos 1 e 2 mostram todos os pontos medidos dentro dos limites de controle, majoritariamente dentro do limite de 2-sigma em torno da linha central. As cartas de amplitudes móveis também apresentam todos os pontos dentro dos limites de controle. Todas as regras da ISO 8258 para análise de cartas de controle estão sendo obedecidas. Dessa forma, pode-se caracterizar esse processo sob controle estatístico, ou seja, com resultados previsíveis.

Figura 9 – Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de cobre na amostra referência.





Fonte: Autoria própria

Para as medições de cobre realizadas no aparelho 3 pode ser observado dois pontos fora dos limites de controle para a carta de amplitudes móveis, referente à amplitude das análises 3 e 4 e das análises 4 e 5. Dessa forma, retirou-se o dado da quarta análise, pois na carta de controle de medidas individuais também apresentou resultado muito próximo ao limite inferior de controle. Após retirada dos pontos fora de controle, todos os equipamentos apresentam previsibilidade para análise do cobre na faixa estudada.

Ao retirar as análises realizadas em condição fora de controle são calculados novos parâmetros e tem-se mais pontos próximos aos limites inferior e superior a 2-sigma. Porém, essa situação não descaracteriza a condição de controle do equipamento pois não há violação de nenhuma regra de aleatoriedade apresentada no referencial teórico.

Na carta de controle para amplitude móvel não observamos alta variabilidade para esse elemento. Os limites das amplitudes móveis são estreitos e tem-se vários pontos abaixo da linha central.

Nas cartas de controle usando todos os dados são apresentadas os dados distribuídos de forma homogênea em torno da linha central. Ressalta-se que, para essa carta, foi retirado o ponto fora de condições de controle do aparelho 3. Mais uma vez, os limites obtidos com todos os pontos de medição são considerados mais representativos.

Tabela 7 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento cobre obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.

		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	16,20	16,64	15,67	16,56
	LC	14,88	14,97	14,69	14,80
	LIC	13,56	13,04	13,70	13,21
Amplitudes móveis	LSC	1,63	2,05	1,21	2,06
	LC	0,50	0,63	0,37	0,63
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria

A tabela 7 mostra os parâmetros de controle de todos os equipamentos e sob condições de controle. Após a retirada dos pontos fora de condição de controle tem-se uma menor faixa entre os limites inferior e superior de controle para as duas cartas de controle em que foram retirados pontos fora das condições de controle – aparelho 3 e de todos os dados. Essa situação já havia sido observada anteriormente, via gráficos.

Provavelmente havia alguma causa assinalável durante as análises de número 4 e 26 do aparelho 3. Em uma situação em que a carta de controle faz parte da rotina do laboratório, o sistema de medição seria avaliado imediatamente para corrigir essa causa.

4.4 – FÓSFORO

A tabela 8 apresenta os limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para o elemento fósforo em cada um dos equipamentos e também considerando todos os dados como um bloco único. Observa-se que os três equipamentos têm parâmetros de controle muito próximos entre si para as duas cartas estudadas.

Tabela 8 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento fósforo obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.

		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	1.192,15	1.217,08	1.238,63	1.240,04
	LC	1.094,14	1.127,51	1.130,52	1.118,11
	LIC	996,12	1.037,94	1.022,42	996,17
Amplitudes móveis	LSC	120,40	110,02	132,79	149,79
	LC	36,85	33,68	40,65	45,85
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

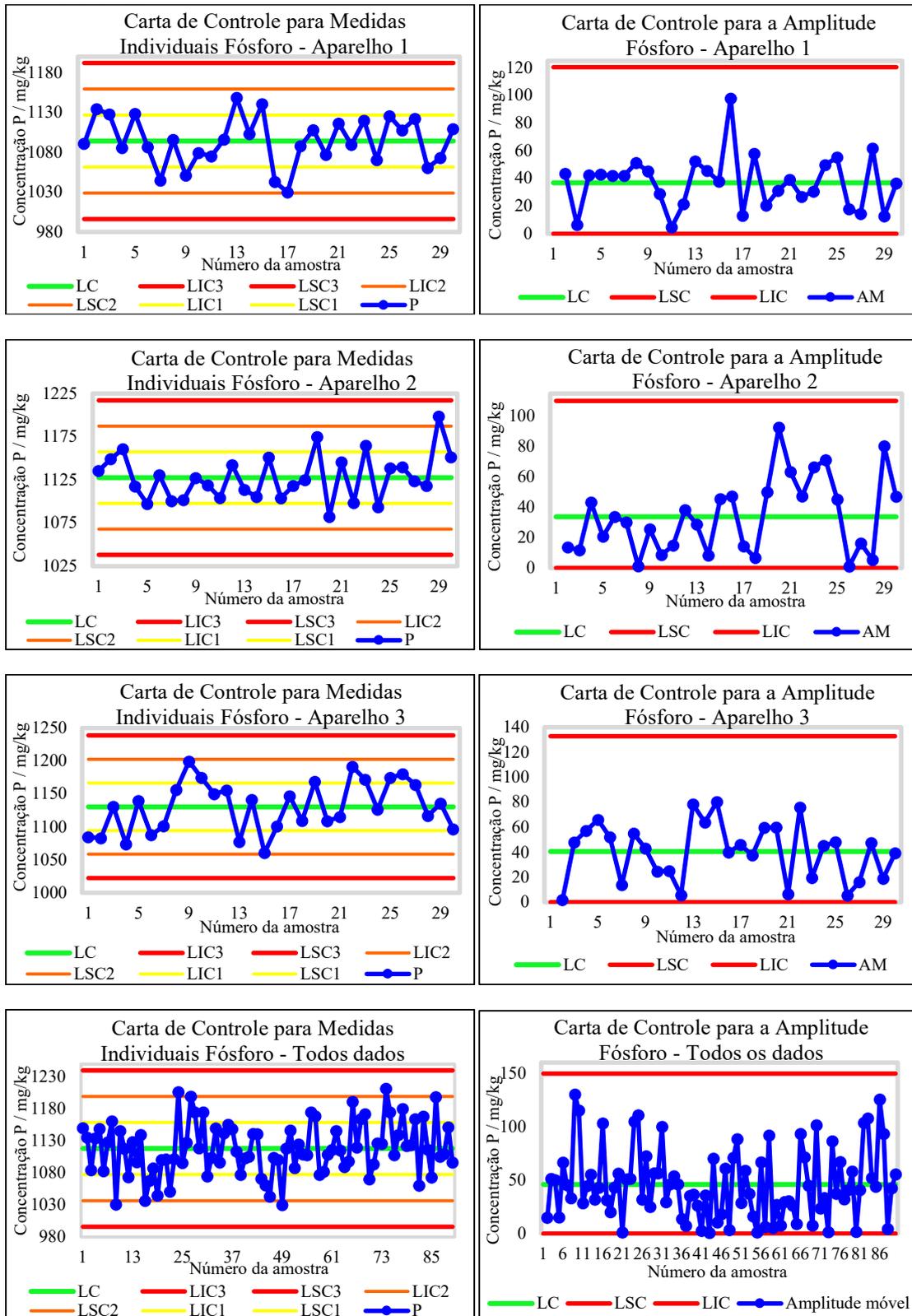
Fonte: Autoria própria

A figura 10 mostra as cartas de controle obtidas para a análise do elemento fósforo. Em todas as cartas de controle as medições estão concentradas na região entre 2-sigma da amplitude móvel, mostrando uma homogeneidade entre as medições e análises sob condições de controle nos equipamentos estudados.

Nas cartas de controle de amplitudes móveis, observa-se baixa variabilidade. Há algumas medições com um ligeiro aumento de variabilidade – análises a partir da medição 19 do aparelho 2 - contudo não há caracterização de medidas fora das condições de controle. É provável que tenha havido alguma condição alterada no equipamento que não tenha sido notada pelo usuário, tais como sujidades na tocha ou no nebulizador, mangueiras mal conectadas na bomba, entre outros. Se já houvesse a implementação da carta de controle no laboratório essa condição teria sido observada e avaliada por um analista bem treinado.

As medições de concentração do elemento fósforo foram as que apresentaram maior homogeneidade dos dados entre as medições e também entre os equipamentos, quando comparada com os demais elementos estudados.

Figura 10 – Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de fósforo na amostra referência.



Fonte: Autoria própria

4.5 – ZINCO

Os parâmetros para limites de controle das análises do zinco na amostra referência estão descritos na tabela 9. A partir desses dados, foram construídas as cartas de controle para cada um dos equipamentos – figura 11.

Tabela 9 – Limites de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis do elemento zinco obtidos em cada um dos aparelhos em uma amostra referência. Os dados estão na unidade de mg/kg.

		Aparelho 1	Aparelho 2	Aparelho 3	Geral
Medidas individuais	LSC	1.265,07	1.334,02	1.315,90	1.319,92
	LC	1.219,55	1.243,28	1.217,30	1.226,38
	LIC	1.174,02	1.152,54	1.118,70	1.132,83
Amplitudes móveis	LSC	55,92	111,47	121,12	114,91
	LC	17,12	34,12	37,07	35,17
	LIC	0,00	0,00	0,00	0,00

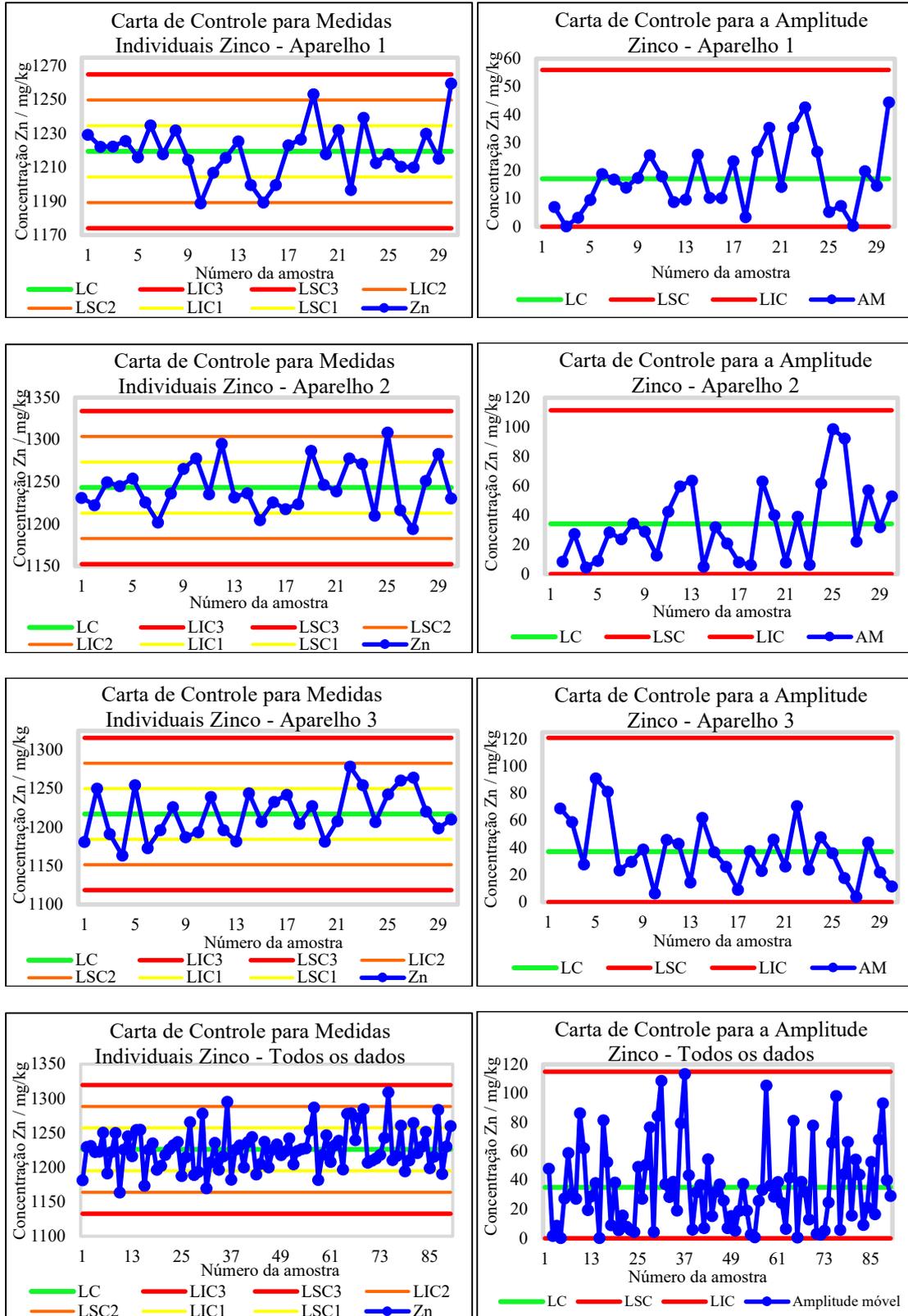
Fonte: Autoria própria

Nota-se na tabela 9 que os limites de controle obtidos para o elemento zinco para a amostra referência são próximos entre si para os equipamentos 2 e 3 e o conjunto inteiro de análises. Para a análise desse elemento, o aparelho 1 apresentou média e limites superior de controle para amplitudes móveis próximo da metade dos valores obtidos para os equipamentos 2 e 3.

É possível que a curva de calibração para o zinco do equipamento 1 esteja com uma maior robustez em relação às demais. Para se ter uma resposta mais efetiva sobre o fator da menor variabilidade do equipamento 1, outros estudos devem ser realizados em outras faixas de concentrações. É provável também que o sistema de introdução de amostra do equipamento 1 está com uma eficiência maior em relação aos demais aparelhos.

A figura 11 apresenta as cartas de controle para medidas individuais e para as amplitudes móveis para as análises de zinco. Todos os pontos estão dentro dos limites de controle tanto para a carta de médias móveis quanto para a carta de amplitudes móveis. Conforme observado pelos limites da tabela, a variabilidade do equipamento 1 foi cerca de metade da variabilidade das medições dos equipamentos 2 e 3. Os dados das cartas de controle de amplitudes móveis dos equipamentos 2 e 3 são mais homogêneos entre si.

Figura 11 – Cartas de controle para medidas individuais e para amplitudes móveis para análise de zinco na amostra referência



Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÃO

Nesse estudo foi usado os dados de medições por ICP-OES dos elementos alumínio, cálcio, cobre, fósforo e zinco em uma amostra referência. Uma vez que não pode ser descartada a distribuição Normal do conjunto de resultados de medições, foi possível criar cartas de controle de medidas individuais e de amplitudes móveis para avaliar os três sistemas de medição quanto às análises, nas concentrações estudadas.

Como os equipamentos trabalham segundo a mesma metodologia e foi usada uma mesma amostra referência, os resultados podem ser comparados entre si. Algumas poucas medidas estavam fora de condições de controle e foram descartadas uma vez que os limites foram estimados por tentativa.

Para a carta de controle de medidas individuais, os equipamentos apresentam limites central bem próximos entre si para cada um dos elementos estudados. Alguns equipamentos apresentaram limites inferior e superior de controle mais estreitos apresentando menor variabilidade. O emprego da carta de controle para avaliar o sistema de medição na rotina facilita o reconhecimento de situações ótimas e diminuir a variabilidade das medições ao aplicar essas condições em todos aparelhos.

Para a carta de controle de amplitudes móveis há uma maior variabilidade de limites de controle ao comparar os três equipamentos para medir o mesmo elemento. Isso demonstra que algum parâmetro dos equipamentos com maiores limites pode ser ajustado para obter resultados com menor variabilidade. Contudo, para reconhecer essa condição de maior variabilidade e até mesmo de pontos fora de controle, o emprego de cartas de controle tem que fazer parte da rotina de laboratórios, com usuários bem treinados.

As cartas de controle em que foram usadas todos os conjuntos de medições sob condições de controle são as recomendadas para o emprego dos limites de controle ao avaliar o sistema de medição. Por conter o maior conjunto de dados, esses resultados apresentam uma maior robustez e confiabilidade.

Como trabalho futuro, pode-se avaliar cada uma das variáveis apontadas no diagrama de causa e efeito para otimizar a medição e diminuir a variabilidade dos equipamentos com maior limite superior de amplitude móvel. Com isso, tem-se medidas ainda mais precisas. Essa avaliação aumentará efetivamente a produtividade pois as possíveis causas de ajustes serão eliminadas antes mesmo que elas ocorram. E, ainda mais importante que a produtividade, é o aumento da confiabilidade do sistema de medição ao reportar resultados mais preciso.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, O. P. A. L. **Lubrificação**, Editora Mc Graw-Hill do Brasil Ltda., São Paulo, 1973.
- ALENCAR, R. C.; GUERREIRO, R. **A Mensuração do resultado da qualidade em empresas brasileiras**. Revista Contabilidade & Finanças - USP, Edição Especial, p. 07 - 23, São Paulo, 2004.
- American Society for Testing and Materials. ASTM D4951-14 (2019). **Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**. Pennsylvania, 2019
- American Society for Testing and Materials. ASTM D5185-18. **Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)**. Pennsylvania, 2015
- American Society for Testing and Materials. ASTM D6299-19. **Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance**. Pennsylvania, 2019
- American Society for Testing and Materials. ASTM D7260-20. **Standard Practice for Optimization, Calibration, and Validation of Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) for Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants**. Pennsylvania, 2020
- American Society for Testing and Materials. ASTM E1329-10. **Standard Practice for Verification and Use of Control Charts in Spectrochemical Analysis**. Pennsylvania, 2010
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 9001:2015. Sistemas de gestão da qualidade - requisitos**. Rio de Janeiro, 2015;
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. 2017. 31p.
- BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Manual de validação, verificação/confirmação de desempenho, estimativa da incerteza de medição e controle de qualidade intralaboratorial**. DEQ/CGAL. Brasília, 2014.
- BRASIL, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. Informações sobre acreditação de laboratórios. Rio de Janeiro. Disponível in: <https://www.gov.br/inmetro/pt-br/acesso-a-informacao/institucional/competencias>, acesso em 28/01/2023.
- CARVALHO, M.M. et al. **Gestão da Qualidade: teoria e casos**. Elsevier. Rio de Janeiro, 2005.
- COSTA, Antônio, F.B; EPPRECHT, Eugenio K; CARPINETTI, Luiz, C, R. **Controle estatístico de qualidade**. 2. ed. 10. reimpressão São Paulo: Atlas, 2018.

HAAG, Jefferson. **Aplicação de cartas de controle por amplitude para garantia da qualidade de ensaios de tração**. Laboratório de metalurgia física, UFRS. 8º Congresso brasileiro de metrologia, Bento Gonçalves/RS, 2015.

HACK, Pedro S. **Influência da incerteza de medição no uso de cartas de controle**. UFRS, Porto Alegre. 2012.

HENNING, Elisa; WALTER, O. M. C; SOUZA, Nadine S. de; SAMOHYL, Robert W. **Um estudo para a aplicação de gráficos de controle estatístico de processo em indicadores de qualidade da água potável**. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão, ISSN 1984-9354. Niterói, 2011.

HOLLER; SKOOG; CROUCH. **Princípios de análise instrumental**. 6ª edição. ed. Bookman, 2009

Portal de Serviços do Inmetro - Disponível in: <https://www.gov.br/inmetro/pt-br> acessado em 28/01/2023

ISO Standards – Disponível in: <https://www.iso.org/standards.html> - Acessado em 28/01/2023

JURAN, J.M. **Juran Planejando Para a Qualidade**. Editora Pioneira. São Paulo, 1990.

LIENEMANN, C. P.; DREYFUS, S.; PECHEYRAN, C. and DONARD, O. F. X. **Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP_MS Approach**. Oil & Gas Science and Technology, v. 62, p. 69-77, 2007.

MITRA, Amitava. **Fundamentals of quality control and improvement**. 4. Ed. New Jersey: Wiley, 2016.

MONTGOMERY, Douglas C; RUNGER, George C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Tradução Verônica Calado. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

MONTGOMERY, Douglas C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. Tradução e revisão técnica Ana Maria Lima de Farias, Vera Regina Lima de Farias e Flores. 7. ed. – Reimpr. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

OIANO-NETO, João. **Verificação da estabilidade da calibração de instrumentos de medição utilizando cartas de controle como ferramenta**. XIV Encontro nacional sobre metodologias e gestão de laboratórios da Embrapa. Curso: Métodos Cromatográficos. Belém, 2009.

OLIVEIRA, Camila, C; GRANATO, Daniel; CARUSO, Miriam S. F.; SAKUMA, Alice M. **Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio**. Instituto Adolfo Lutz, Secretaria de Estado de Saúde, 76p. São Paulo, 2013.

PETROBRÁS. Disponível em www.petrobras.com.br. Acessado em 28/01/2023

ROCHA, Wérickson, F.C.R. **Utilização do sinal analítico líquido para validação de modelos de calibração multivariada através do cálculo de figuras de mérito e de cartas de controle**. Dissertação de mestrado. UNICAMP. São Paulo, 2007.

SILVA, Apolo, M.S. **Modelo para acompanhamento da estabilidade de um phmetro com base na carta de controle da amplitude.** II Congresso Metrologia da Sociedade brasileira de metrologia, Pernambuco. 2017.

SILVA, Janaína H.C. **A influência da incerteza de medição na carta de controle de valores individuais.** Dissertação de mestrado. UFSC. Santa Catarina, 2003.

SOUZA, M. A.; RIGÃO, M. H. **Identificação de variáveis fora de controle em processos produtivos multivariados.** Produção, v. 15, n. 1, pp. 74-86, 2005.

STEPINA, V.; VESELY, V. **Lubricants and special fluids; Tribology series 23.** Elsevier, 1992.

TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. **Fuels and lubricants handbook: Technology, Properties, Performance and testing.** ASTM Manual series, Glen Bunie, 2003.

TURUTA, Tatiana B. **Aplicação de cartas de controle como ferramentas de melhoria frente às dificuldades operacionais de laboratórios acreditados na ABNT, NBR ISO/IEC 17025.** Instituto de Química de São Carlos- USP, São Paulo, 2015.

VIEIRA, Sônia. **Estatística para a Qualidade.** 2. ed. Elsevier, Rio de Janeiro, 2012.

Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). 2012. **Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012).** Primeira Edição Brasileira do VIM. - Traduzido de: International Vocabulary of Metrology: Basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012. 3rd. ed. 2012. Traduzido por: grupo de trabalho luso-brasileiro

WERKEMA, M.C.C. **Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos.** Fundação Cristiano Otoni. Belo Horizonte, 1995.

WESTERN ELECTRIC. **Statistical Quality Control Handbook.** 2nd. Indianapolis: Western Electric Company, 1958.