



MARIA DA CONCEIÇÃO FIDEL DOMBELE
Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Otimização de processos produtivos numa indústria de detergentes

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA
Universidade NOVA de Lisboa
Dezembro, 2024



OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PRODUTIVOS NUMA INDÚSTRIA DE DETERGENTES

MARIA DA CONCEIÇÃO FIDEL DOMBELE

Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientador: Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia | NOVA FCT

Coorientador: Doutor Mário Proença,
Sócio-Gerente, Quimiserve - Químicos e Serviços, Lda.

Júri:

Presidente: Professora Doutora Ana Rita Cruz Duarte
Professora Associada com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia | NOVA FCT

Vogais: Professora Doutora Teresa Maria Alves Casimiro Ribeiro
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia | NOVA FCT

Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia | NOVA FCT

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PRODUTIVOS NUMA INDÚSTRIA DE DETERGENTES

Copyright © Maria da Conceição Fidel Dombele, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao auto e editor.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de manifestar o meu agradecimento às pessoas que contribuíram para a execução desta dissertação.

Em primeiro lugar agradeço a Deus, a minha força motriz e razão do meu ser.

Ao professor Mário Eusébio, pela sua orientação, pelos conhecimentos transmitidos, por me impulsionar a fazer o melhor, a não desistir, e por me ensinar a visualizar outras perspetivas e linhas de pensamento.

À empresa QUIMISERVE, a toda a equipa excecional, pelo seu acolhimento carinhoso, pela boa disposição proporcionada e pelos momentos de alegria partilhados.

Ao doutor Mário Proença pela orientação prestada durante a realização do estágio, pelas sugestões pertinentes em resposta aos meus questionamentos e pela simpatia demonstrada.

À doutora Dulce Proença, pela sua amabilidade, pela solicitude demonstrada perante as minhas questões e pelo incentivo transmitido.

Agradeço especialmente à engenheira Adelaide Lopes, pela orientação e gentileza prestada durante a realização do estágio, por me transmitir os seus conhecimentos, por me incentivar, ser uma companhia agradável e por me animar com a sua veia alentejana.

Ao responsável de produção Filipe Duarte, pelo contributo inicial durante o mapeamento e seleção de produtos e pelo esclarecimento de eventuais dúvidas.

Por fim, o meu enorme agradecimento à minha família, por estarem do meu lado, pelo seu apoio e motivação, em especial à minha mãe Paulina e às minhas tias mais chegadas (Sandra e Zola) que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a prosseguir nos estudos académicos, mesmo perante as minhas inseguranças; ao meu pai Miguel e aos meus irmãos que também me apoiaram e encorajaram; ao meu sobrinho que sempre me encanta e me preenche de alegria.

RESUMO

Os detergentes e desinfetantes exercem um papel primordial no nosso cotidiano, uma vez que fazem parte dos procedimentos de limpeza e higienização doméstica e industrial. A aplicação destes produtos se tornou indispensável para auxiliar na proteção da saúde e no bem-estar da sociedade.

A variabilidade encontrada nos processos produtivos é um problema comum de várias indústrias, e uma vez que esta pode ser descrita numa linguagem estatística, os métodos estatísticos são recursos adotados no controlo e melhoria da qualidade de produtos e de processos de fabrico.

O presente trabalho teve como finalidade a implementação de métodos estatísticos no controlo e melhoria de processos produtivos numa empresa de produção de detergentes. Nesse sentido, realizou-se o controlo estatístico do processo produtivo de um antisséptico à base de iodo, por meio de cartas de controlo; recorreu-se à análise de covariância (ANCOVA) com a incorporação de uma regressão quadrática, de maneira a averiguar a influência de alterações ao processo produtivo de um desinfetante clorado, no teor do cloro do mesmo. Além disso, pretendeu-se construir um modelo empírico adequado à correção do pH de um detergente de lavagem manual de loiça.

Verificou-se que a maior parte das cartas de controlo associadas às características de qualidade do desinfetante à base de iodo revelaram uma variabilidade significativa, pelo que o processo se apresentava descentrado para o limite superior nessa maioria. Constatou-se que o processo se encontrava sob controlo estatístico apenas para três características qualitativas do produto (teor de sólidos, viscosidade e teor de iodo).

A análise de covariância permitiu verificar que as modificações realizadas numa das etapas do processo produtivo do desinfetante clorado, afetaram significativamente os valores de teor de cloro, mesmo após o ajuste dos teores de cloro para o mês em que se efetuou a análise. O modelo de regressão da análise de covariância com uma regressão quadrática apresentou um melhor ajuste dos dados ($R^2 = 98,78\%$), em comparação à ANCOVA de regressão linear ($R^2 = 91,17\%$) e à ANOVA de um fator ($R^2 = 2,89\%$).

Através do modelo empírico elaborado, conseguiu-se acertar o valor de pH de uma amostra produzida em laboratório, para um valor muito próximo do valor alvo de 6,30 (pH obtido foi de 6,25). Contudo, este modelo não foi capaz de cumprir com o acerto de um lote da produção, visto que determinou uma maior percentagem de ácido 2 para a correção do pH (o modelo previu a adição de 0,262% (m/m) de ácido, enquanto se obteve um pH de 5,84 com apenas 0,182% (m/m) de ácido).

Palavas chave: Controlo Estatístico do Processo, Cartas de Controlo, ANOVA, ANCOVA, Modelo Empírico, Desinfetantes, Detergente de loiça manual.

ABSTRACT

Detergents and disinfectants play a key role in our daily lives, as they are part of domestic and industrial cleaning and sanitising procedures. The application of these products has become indispensable in helping to protect the health and well-being of society.

The variability found in production processes is a communal problem in industries, and since it can be described in statistical terms, statistical methods are fundamental resources in attempts to improve the quality of products and manufacturing processes.

The purpose of this study was to implement statistical methods in the control and improvement of production processes in a detergent manufacturing company. In this sense, statistical control of the production process of an iodine-based antiseptic was carried out using control charts; analysis of covariance (ANCOVA) with the incorporation of a quadratic regression was used to verify the influence of changes to the production process of a chlorinated disinfectant on its chlorine content. In addition, the aim was to build an empirical model suitable for correcting the pH of a hand dishwashing detergent.

It was found that most of the control charts associated with the qualitative characteristics of the iodine-based disinfectant, showed significant variability, with the result that the process was uncentred towards the upper limit for most of the product's quality characteristics. The process was found to be under statistical control for only three characteristics (solids content, viscosity and iodine content).

The analysis of covariance showed that the changes made at one of the stages of the chlorinated disinfectant production process significantly affected the chlorine content values, even after adjusting the chlorine content for the month in which the analysis was performed. The regression model of the analysis of covariance with quadratic polynomial regression showed a better fit of the data ($R^2 = 98,78\%$) compared to the linear regression ANCOVA ($R^2 = 91,17\%$) and the one-factor ANOVA, which were also evaluated ($R^2 = 2,89\%$).

The empirical model used was able to adjust the pH value of a sample produced in the laboratory to a value remarkably close to the target value of 6,30 (the pH obtained was 6,25). However, this model was unable to correct a production batch, as it determined a higher percentage of acid 2 to correct the pH (the model predicted the addition of 0,262% (m/m) acid 2, while a pH of 5,84 was obtained with only 0,182% (m/m) acid).

Keywords: Statistical Process Control, Control Charts, ANOVA, ANCOVA, Empirical Model, Disinfectants, Dishwashing detergent

ÍNDICE

1	Enquadramento.....	1
1.1	Objetivos da dissertação	1
1.2	Atividades realizadas	2
1.3	Caso de estudo	2
1.3.1	Caracterização da empresa	2
1.3.2	Processo produtivo.....	3
2	Introdução Teórica.....	7
2.1	Detergentes.....	7
2.1.1	Tensioativos.....	7
2.1.2	Conservantes.....	9
2.1.3	Desinfetantes	10
2.1.4	Espessantes.....	11
2.1.5	Agentes sequestrantes.....	12
2.1.6	Outros Componentes	12
2.2	Controlo Estatístico do Processo	13
2.2.1	Ferramentas da qualidade	13
2.2.2	Cartas de controlo	14
2.2.3	Capacidade de processo	17
2.3	Análises de variância e de covariância.....	19
2.3.1	Análise de variância.....	19
2.3.2	Análise de covariância	22
2.3.3	Pressupostos da ANOVA e da ANCOVA.....	23
3	Materiais e Métodos	25
3.1	Matérias-primas e Reagentes.....	25
3.2	Equipamentos.....	26
3.3	Descrição dos processos produtivo	27
3.3.1	Seleção dos produtos alvo	27
3.3.2	Produto QM01	27
3.3.3	Produto QM03	30

3.3.4	Produto QM19	31
3.4	Métodos analíticos de controlo de qualidade dos produtos	32
3.4.1	Determinação do pH	33
3.4.2	Determinação do pH a 1% (m/m)	33
3.4.3	Determinação do teor de sólidos	34
3.4.4	Determinação da densidade.....	34
3.4.5	Determinação da viscosidade	35
3.4.6	Determinação do teor de iodo ativo.....	36
3.4.7	Determinação do teor de cloro ativo.....	36
3.5	Métodos estatísticos	38
3.5.1	Verificação da normalidade dos dados.....	38
3.5.2	Construção de cartas de controlo e análise da capacidade do processo	39
3.5.3	Análises estatísticas.....	40
3.6	Construção de um modelo empírico.....	42
4	Apresentação e Discussão de Resultados	45
4.1	Seleção dos produtos alvo	45
4.2	Produto QM01.....	49
4.2.1	Otimização do processo produtivo	49
4.2.2	Controlo estatístico do processo	53
4.3	Produto QM03.....	61
4.3.1	Validação do método	62
4.3.2	Análise do decaimento do cloro em processos de fabrico diferentes	63
4.3.3	Análises estatísticas.....	66
4.4	Produto QM19.....	72
4.4.1	Monitorização da temperatura no processo de fabrico	72
4.4.2	Estabilidade do pH	75
4.4.3	Construção de um modelo empírico adaptado à correção do pH do produto	76
4.4.4	Testagem do modelo empírico	80
4.4.5	Análise das causas da inadequação do modelo empírico.....	81
5	Conclusões e sugestões para trabalho futuro	85
	Referências bibliográficas.....	89
	Anexos.....	91
	Anexo A - Dados para a construção dos diagramas de Pareto	91
	Anexo B - Dados referentes ao produto QM01	93
	Anexo C - Dados referentes ao produto QM03.....	98
	Anexo D - Dados referentes ao produto QM19	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Tanques de mistura ML1 e ML2	4
Figura 1.2 - Dissolução de um espessante em água morna, num bidão metálico com aquecimento e agitação intermédia.....	5
Figura 1.3 - Palete de produto acabado em embalagens de 20 L.....	6
Figura 2.1 - Esquema de uma carta de controlo (adaptado de ISO 7870-2:2013(E)).....	15
Figura 2.2 - Tipo de cartas de controlo de variáveis (Adaptado de ISO 7870-2:2013(E)).....	17
Figura 3.1 - Esquema das principais etapas do processo produtivo do produto QM19.....	28
Figura 3.2 - Etapa da dissolução do espessante E2 em água, a) na produção do lote L07, b) na produção do lote L09.....	29
Figura 3.3 - Esquema do processo de fabrico convencional do produto QM03.	31
Figura 3.4 - Medição do pH de uma amostra do antisséptico iodado (QM01).....	33
Figura 3.5 - Refratómetro.....	34
Figura 3.6 - Medições de densidade, a) do produto QM03; b) do produto QM01.	35
Figura 3.7 - Determinação da viscosidade do produto QM01.....	35
Figura 3.8 - Resultados da titulação do QM01, a) amostra antes da titulação; b) amostra no final da titulação.....	36
Figura 3.9 - Resultados da titulação do QM03, a) amostra após adição de iodeto de potássio 10% (m/v); b) amostra após adição de ácido sulfúrico a 1 M; c) amostra no fim da titulação.....	37
Figura 4.1 - Gráfico com a classificação dos produtos segundo o grau de complexidade de fabrico.....	46
Figura 4.2 - Diagrama de Pareto do número de lotes não conformes que foram sujeitos a acerto.	47
Figura 4.3 - Diagrama de Pareto referente ao número total de lotes dos produtos com lotes não conformes corrigidos.....	47
Figura 4.4 - Diagrama de Pareto referente ao número de lotes dos 15 produtos mais produzidos.....	48
Figura 4.5 - Esquema dos tempos médios das principais etapas de produção do QM01.....	51
Figura 4.6 - a) Resultados da centrifugação de uma amostra de um lote de QM01; b) Amostra do lote L12 de QM01 com um grumo.....	53
Figura 4.7 - Gráficos de probabilidade normal dos parâmetros de controlo de qualidade, a) pH; b) pH a 1% (m/m); c) teor de sólidos; d) densidade; e) viscosidade; f) teor de iodo.....	54
Figura 4.8 - Cartas de controlo X MR do pH; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis. Legenda: LSE - limite superior de especificação; LIE - limite inferior de especificação.....	56
Figura 4.9 - Cartas de controlo X MR do pH a 1% (m/m); a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.....	57

Figura 4.10 - Cartas de controlo X MR do teor de sólidos; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	58
Figura 4.11 - Cartas de controlo X MR da densidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	58
Figura 4.12 - Cartas de controlo X MR da viscosidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	59
Figura 4.13 - Cartas de controlo X MR do teor de iodo; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	60
Figura 4.14 - Gráfico da quantificação de cloro obtida em três processos de fabrico distintos, ao longo de 6 meses.	64
Figura 4.15 - Gráfico da taxa de decaimento de cloro em três processos de fabrico distintos ao longo de 6 meses.	65
Figura 4.16 - Gráfico de probabilidade normal das observações de teor de cloro provenientes dos processos de analisados, designadamente, a) processo convencional; b) processo modificado 1; c) processo modificado 2.	67
Figura 4.17 - Gráficos da análise de resíduos resultante da execução da ANOVA de um fator.	68
Figura 4.18 - Gráficos da análise de resíduos resultante da execução da análise de covariância (com regressão linear).	69
Figura 4.19 - Gráficos da análise de resíduos resultante da realização da análise de covariância (com uma regressão polinomial).	70
Figura 4.20 - Gráfico da variação da massa de ácido 2 em função do pH da amostra A1 (curva C1).	77
Figura 4.21 - Gráfico da variação da massa de ácido 2 em função do pH da amostra A3 (curva C2).	78
Figura 4.22 - Curvas de variação da percentagem de ácido 2 requerida no acerto do pH do produto QM19 para o valor alvo de 6,30, obtidas nos ensaios com as amostras A1 e A3.	79
Figura 4.23 - Diagrama de Ishikawa (causa-e-efeito).	83
Figura B.1 - Cartas de controlo X MR do pH; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis. Legenda: LSE - limite superior de especificação; LIE - limite inferior de especificação.	93
Figura B.2 - Cartas de controlo X MR do pH a 1% (m/m); a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	94
Figura B.3 - Cartas de controlo X MR do teor de sólidos; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	94
Figura B.4 - Cartas de controlo X MR da densidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	95
Figura B.5 - Cartas de controlo X MR da viscosidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	95
Figura B.6 - Cartas de controlo X MR do teor de iodo; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.	96
Figura B.7 - Regras de decisão para detetar padrões não aleatórios em cartas de controlo.	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores mínimos recomendados para os índices de capacidade do processo.	18
Tabela 2.2 - Tabela de análise de variância de um fator, modelo de efeitos fixos.	21
Tabela 2.3 - Tabela de análise de covariância como uma análise de variância "ajustada".	23
Tabela 3.1 - Ordem de adição de matérias-primas no fabrico de QM19.	32
Tabela 3.2 - Parâmetros para a determinação da viscosidade dos produtos analisados.	36
Tabela 4.1 - Classificação dos produtos de acordo com o grau de complexidade de fabrico.	45
Tabela 4.2 - Registos dos tempos de ciclo do processo de fabrico.	49
Tabela 4.3 - Valores de temperatura registados ao longo da preparação da solução aquosa do espessante E2.	51
Tabela 4.4 - Resultados dos testes de normalidade de Ryan-Joiner e de Anderson-Darling.	54
Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros de controlo de qualidade de amostras recolhidas do topo e da base, do mesmo lote de produto e o respetivo desvio padrão.	55
Tabela 4.6 - Média (μ) e desvio-padrão (σ), para as características de teor de sólidos, viscosidade e teor de iodo.	60
Tabela 4.7 - Índices de capacidade do processo (C_p e C_{pk}) do teor de sólidos, da viscosidade e do teor de iodo.	61
Tabela 4.8 - Resultados do estudo da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (Cv) e limite de repetibilidade (r).	62
Tabela 4.9 - Resultados das análises de cloro cujos reagentes foram preparados por diferentes analistas.	63
Tabela 4.10 - Valores de temperatura das principais etapas dos três processos de fabrico analisados.	63
Tabela 4.11 - Valores de teor de cloro da fonte de cloro utilizada em cada um dos processos de fabrico.	64
Tabela 4.12 - Resultados dos testes de normalidade de Ryan-Joiner e de Anderson-Darling dos dados provenientes do processo convencional.	66
Tabela 4.13 - Valores de R^2 obtidos para os diferentes modelos aplicados.	71
Tabela 4.14 - Tabela ANCOVA de um fator com incorporação de uma regressão polinomial.	71

Tabela 4.15 - Resultados da monitorização da temperatura durante o fabrico do produto QM19 em laboratório.....	73
Tabela 4.16 - Resultados da monitorização da temperatura durante o fabrico do produto QM19 em fábrica.....	73
Tabela 4.17 - Valores dos parâmetros de controlo de qualidade dos produtos obtidos em laboratório e em fábrica e das quantidades de espessante, de ácido e base de ajuste do pH, utilizados em cada produção.....	74
Tabela 4.18 - Estabilidade dos valores de pH do lote A do produto QM19.....	75
Tabela 4.19 - Estabilidade dos valores de pH do lote B do produto QM19.....	75
Tabela 4.20 - Valores de pH reanalisados noutros lotes do produto QM19.....	76
Tabela 4.21 - Resultados do teste do modelo M1 na amostra A2 produzida em laboratório.....	80
Tabela 4.22 - Resultados do teste do modelo M1 num lote produzido em fábrica.....	80
Tabela A.1 - Dados para a construção do diagrama de Pareto referente aos lotes não conformes corrigidos.....	91
Tabela A.2 - Dados para a construção do diagrama de Pareto referente ao número total de lotes dos produtos com lotes não conformes corrigidos.....	92
Tabela A.3 - Dados para a construção do diagrama de Pareto referente ao número de lotes dos 15 produtos mais produzidos em 2022.....	92
Tabela C.1 - Dados das análises do teor de cloro para o processo convencional.....	98
Tabela C.2 - Dados das análises do teor de cloro para o processo modificado 1.....	99
Tabela C.3 - Dados das análises do teor de cloro para o processo modificado 2.....	99
Tabela D.1 - Registos dos valores de pH e temperatura perante as adições de ácido 2 ao produto QM19 produzido em laboratório.....	100
Tabela D.2 - Registos dos valores de pH perante as adições de ácido 2 ao produto QM19 produzido em fábrica.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANOVA	Análise de Variância
ANCOVA	Análise de Covariância
Carta MR	Carta de controlo de amplitudes móveis
Carta X	Carta de controlo de observações individuais
C_p	Índice da capacidade potencial
C_{p_k}	Índice da capacidade do processo
IBC	Contentores intermediários para mercadorias a granel
LC_{MR}	Linha central da carta de amplitudes móveis
LC_X	Linha central da carta de observações individuais
LIC_{MR}	Limite inferior de controlo da carta de amplitudes móveis
LIC_X	Limite inferior de controlo da carta de observações individuais
LIE	Limite inferior de especificação
LSE	Limite superior de especificação
LSC_{MR}	Limite superior de controlo da carta de amplitudes móveis
LSC_X	Limite superior de controlo da carta de observações individuais
MP	Matéria-prima
%(m/m)	Percentagem em massa
%(m/v)	Percentagem massa/volume
%(v/v)	Percentagem em volume

1.1 Objetivos da dissertação

Esta dissertação tem como objetivo principal a otimização do processo produtivo de três produtos de limpeza e desinfecção, designadamente, um antisséptico à base de iodo, um desinfetante à base de cloro e um detergente líquido para a lavagem manual de loiça. Neste intuito, pretende-se especificamente:

- implementar ferramentas da qualidade e métodos estatísticos no controlo e melhoria dos processos de produção estudados;
- averiguar o comportamento estatístico e a capacidade do processo produtivo do antisséptico à base de iodo e avaliar quais os principais fatores influenciam a estabilidade do mesmo;
- analisar a influência de alterações ao processo produtivo do desinfetante à base de cloro, no decaimento do cloro;
- construir um modelo empírico adequado à correção do pH do detergente de lavagem manual de loiça.

1.2 Atividades realizadas

As atividades executadas ao longo do estágio, de forma a concretizar os objetivos delineados, concentraram-se nas seguintes:

- levantamento de tempos das principais etapas do fabrico do antisséptico à base de iodo, bem como o levantamento de temperaturas de uma das etapas;
- análises laboratoriais dos parâmetros de controlo de qualidade de amostras dos lotes do antisséptico iodado;
- levantamento de temperaturas das principais etapas dos processos de fabrico do desinfetante à base de cloro;
- análises do teor de cloro de amostras do desinfetante clorado e validação do método analítico;
- preparação de amostras laboratoriais do detergente de loiça, utilizadas para a elaboração e validação de um modelo empírico de correção do pH;
- monitorização da temperatura no processo de fabrico do detergente de loiça;
- estudo da estabilidade do pH do detergente de maneira a definir um valor de pH ideal.

Os métodos estatísticos implementados foram os seguintes: o diagrama de Pareto para a seleção dos produtos a serem estudados; cartas de controlo das características de qualidade do antisséptico iodado e avaliação da capacidade do processo; análise de covariância dos diferentes processos de fabrico do desinfetante clorado; modelo empírico; diagrama de causa-e-efeito da inadequação do modelo empírico criado.

1.3 Caso de estudo

1.3.1 Caracterização da empresa

A QUIMISERVE empenha-se no desenvolvimento, produção e comercialização de produtos industriais de limpeza, desinfecção e higiene corporal, integrando também a comercialização de outros materiais e mercadorias relacionadas com a atividade, tais como, aditivos alimentares, reagentes químicos e colas de aplicação industrial. Além disso, presta serviços de apoio na área da consultoria, formação e manutenção. ^[1]

A QUIMISERVE é uma pequena e média empresa familiar, fundada em 1978, cuja atuação iniciou-se de forma modesta e era direcionada para um pequeno segmento do mercado, a nível local. ^[1]

Em finais da década de 80, a empresa projetou uma nova estratégia de desenvolvimento, particularmente, adotou novas instalações fabris e administrativas, contratou colaboradores para as diversas

áreas de funcionamento da empresa, entre outros aspetos, e iniciou o processo de legalização junto do ministério da indústria. ^[1]

No decorrer dos dez anos seguintes, a empresa consolidou-se e expandiu a sua atividade dentro do mercado nacional, o que resultou num aumento significativo do seu volume de vendas. Nesta altura, a QUIMISERVE procedeu com a certificação dos seus produtos e com a certificação do seu sistema de gestão da qualidade, pelo que, obteve a certificação de acordo com as normas ISO 9001 e ISO 14001.

Desde 2010, esta empresa familiar tem sido distinguida ao longo dos anos com os estatutos nacionais de PME Líder e PME Excelência. ^[1]

Atualmente, a QUIMISERVE se encontra inserida nos mercados nacional e internacional, especificamente, no mercado espanhol, norte africano e países africanos de expressão portuguesa. Os principais segmentos de mercado são as indústrias alimentar e agroalimentar, se bem que a empresa atua noutros sectores de atividade, como as limpezas profissionais (serviços de lavandaria). ^[1]

1.3.2 Processo produtivo

A QUIMISERVE possui uma vasta gama de produtos, destinados a diversos tipos de aplicação. A unidade fabril está capacitada para a produção de produtos em pó ou líquidos. Os produtos em pó são fabricados num misturador de sólidos, tendo menor frequência de fabrico.

A produção dos produtos líquidos é usualmente realizada em três tipos de tanques de mistura principais (ML1, ML2 e ML3), os quais apresentam diferentes tipos de material e capacidades. Os tanques de mistura ML1 e ML2 são de aço, têm fundo cónico e são empregues no fabrico de produtos não agressivos, como os produtos de limpeza, de higiene corporal, aditivos, etc. O tanque de mistura ML3 é feito de fibra de vidro, tem um fundo plano e é utilizado nas produções de produtos químicos perigosos, tais como ácidos fortes, bases fortes e derivados, e de produtos que não formam espuma. Os tanques de mistura ML1, ML2 e ML3 tem uma capacidade máxima de 1800 L, 2400 L e 2800 L, respetivamente. Cada um destes equipamentos contém um agitador mecânico, com diferentes níveis de agitação, e têm admissão direta de água da rede de distribuição.

Para além dos três tanques de mistura principais, a unidade fabril dispõe de outro tanque de mistura de aço, com capacidade máxima de 400 kg, onde são fabricados os produtos de menor escala.

Na Figura 1.1 se encontram os tanques de mistura ML1 e ML2.



Figura 1.1 - Tanques de mistura ML1 e ML2.

As diretrizes para a produção de cada produto encontram-se enunciadas na folha da ordem de produção. Nesta são registados os valores obtidos na pesagem de cada matéria-prima, bem como o número do(s) lote(s) das mesmas, e também são registados os valores dos parâmetros de controlo de qualidade.

As matérias-primas são pesadas em balanças industriais de chão, uma delas com alcance de 1500 kg e com divisão de 500 g e outra com alcance de 300 kg e com divisão de 100 g. Por outro lado, os pigmentos são pesados numa balança de precisão, visto que são utilizados em menores quantidades. As balanças onde são realizadas as pesagens são calibradas anualmente por um organismo de verificação metrológica.

A zona de pesagem de matérias-primas se localiza separadamente à zona de produção e, por conseguinte, a pesagem das matérias-primas é efetuada pela ordem a que estas surgem na folha de registos da ordem de produção, e estas são dispostas numa palete, também consoante a ordem a que serão adicionadas.

Determinados processos produtivos requerem o aquecimento de matérias-primas, o qual é efetuado através de uma manta de aquecimento para bidões, ou exigem o aquecimento durante a dissolução de pós em água. O processo de dissolução é executado num bidão de capacidade de 160 L, cujo aquecimento é desencadeado por meio de um fogão a gás industrial (com uma boca) e a agitação é promovida por um agitador de coluna com elevação manual. Esta é uma das etapas do processo de fabrico do antisséptico à base de iodo (posteriormente referido como QM01), a qual se apresenta na figura 1.2.



Figura 1.2 - Dissolução de um espessante em água morna, num bidão metálico com aquecimento e agitação intermédia. a) Sistema da preparação; b) Imagem do topo do bidão; c) Fogão com lume médio.

Quando a produção do produto semiacabado se finaliza, é levada uma amostra do mesmo para o laboratório da empresa, de maneira a serem analisados os parâmetros de controlo de qualidade do produto. Assim que o produto é validado, prossegue-se com o embalamento.

As zonas de rotulagem e de enchimento situam-se junto da zona de produção. A primeira etapa é a rotulagem das embalagens, seguida do enchimento manual das mesmas e da colocação das respectivas tampas. Os produtos líquidos são usualmente introduzidos em jerricãs de 5 L, 10 L, 20 L, ou em IBC's (contentores de 1000 L). Posteriormente, os produtos embalados são paletizados e protegidos com filme retráctil.

A figura 1.3 demonstra um tipo de produto acabado em embalagens de 20 L e organizado na palete, antes da colocação do filme retráctil.



Figura 1.3 - Paleta de produto acabado em embalagens de 20 L.

2.1 Detergentes

Os detergentes e desinfetantes exercem um papel primordial no nosso cotidiano, principalmente para limpeza, higienização e manutenção, o que os torna uma parte essencial dos processos contemporâneos de limpeza doméstica e industrial. Esta classe de produtos propicia a remoção de sujidade, germes e outros microrganismos contaminantes a fim de ajudar a prevenir a propagação de doenças infecciosas e de controlar alérgenos. Em vista disso, a sua aplicação se tornou uma ferramenta indispensável para ajudar a proteger a saúde e o bem-estar da sociedade. ^[2, 3]

As indústrias alimentares, agroalimentares, as unidades hospitalares, entre outras, requerem serviços e tratamentos diários contínuos para desinfetar e higienizar minuciosamente as diferentes áreas das suas instalações. ^[3]

2.1.1 Tensioativos

Os tensioativos são regularmente denominados como o núcleo de um detergente, visto que desempenham o papel mais relevante no processo de limpeza, a remoção de sujidades. ^[4]

As formulações de detergentes incluem tensioativos em proporções muito diferentes, que variam entre menos de 1% e mais de 40%. Nas formulações com uma concentração reduzida de tensioativos, estes atuam principalmente como agentes humectantes em relação às superfícies a limpar ou à sujidade a remover, porém, em concentrações mais elevadas, na sua maioria, os tensioativos desempenham funções complexas e mais eficazes no processo de limpeza. ^[4]

Em geral, as substâncias tensioativas modificam as interfaces entre duas fases, seja entre um sólido e um fluido, entre dois líquidos imiscíveis ou entre um líquido e um gás, permitindo reduzir a tensão superficial entre as duas fases. Em consequência, são ativadas novas propriedades das superfícies ou são criadas vias para outros processos, tais como a humificação, a emulsificação, a troca de interfaces, a desumificação, a formação de espuma e a detergência (processo de limpeza). A ação dos tensioativos não se limita às superfícies, mas também é evidente em solução. ^[4]

Os tensioativos são compostos de natureza anfipática, com uma parte da molécula hidrofóbica (apolar) e outra hidrofílica (polar). A parte hidrofóbica é geralmente uma cadeia linear de hidrocarbonetos com 8-20 átomos de carbono. A parte hidrofílica possui uma carga elétrica, negativa ou positiva, ou um grupo polar neutro. ^[4]

As propriedades fundamentais dos tensoativos são a adsorção orientada em superfícies, a agregação em micelas, vesículas e fases líquido-cristalinas. [4]

A micelas geradas pelos tensoativos, numa solução aquosa, adquirem diferentes tipos de geometria, dependendo da quantidade de tensoativo em solução, do tipo de molécula, da presença de solventes e de eletrólitos e da adição de outros tensoativos. [5]

As principais aplicações dos tensoativos são a preparação de emulsões e a detergência. No entanto, estas duas funções originam também a formação de espuma. Contrariamente ao conceito popular, a presença de espuma reduz a eficiência do sistema tensoativo, pois retira as micelas da suspensão que, por sua vez, são agentes essenciais nos processos de emulsão e de detergência. [5]

O processo de detergência envolve a interação das partes hidrofílicas e hidrofóbicas do tensoativo com a água (polar) e com as sujidades apolares, como óleos e gorduras. Durante essa interação, as moléculas de tensoativo se organizam em micelas, com suas partes hidrofóbicas voltadas para o interior e as partes hidrofílicas voltadas para o exterior. O tensoativo se adsorve na superfície da sujidade, criando uma força que ajuda a desprender a sujidade da superfície, cujo processo é facilitado pela agitação ou atrito. De seguida, a sujidade é encapsulada pelas micelas, formando uma emulsão estável que pode ser facilmente removida através do enxaguamento. [5]

A polaridade do grupo hidrofílico do tensoativo permite a classificação dos tensoativos como iónicos (aniónicos e catiónicos), não iónicos e anfotéricos. [5]

2.1.1.1 Tensoativos aniónicos

Os tensoativos aniónicos contêm na parte hidrofílica da molécula uma carga negativa. Representam a maior classe de tensoativos, sendo a mais utilizada pela indústria de detergentes. [5]

As características físico-químicas dos tensoativos aniónicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução ou por extremos de pH. Estes são frequentemente sensíveis à água dura, devido ao alto teor de sais de cálcio e magnésio presentes na água que podem neutralizar e precipitar o tensoativo. A sensibilidade à água dura é menor nos tensoativos sulfatados ou sulfonados. [5]

A incorporação de uma pequena cadeia de óxido de eteno entre o grupo apolar e o grupo aniónico aumenta a tolerância à água dura ou à presença de eletrólitos, aumentando assim a estabilidade da espuma. [5]

Os tensoativos sulfatados são pouco estáveis em meio ácido, pois pode ocorrer uma reação inversa de sulfatação. Os outros tipos de tensoativos aniónicos são estáveis às variações de pH, desde que estas não sejam extremas. [5]

2.1.1.2 Tensoativos catiónicos

Os tensoativos catiónicos contêm na parte hidrofílica da molécula uma carga positiva. Alguns exemplos são os sais de aminas (primárias, secundárias e terciárias) e os sais quaternários de amónia.

Esta classe de tensoativos revela uma maior toxicidade aquática, especialmente as aminas terciárias e quaternárias, devido à sua forte interação com membranas celulares e à sua baixa biodegradabilidade.

Geralmente, estes tensoativos são incompatíveis com os tensoativos aniônicos devido ao risco de se neutralizarem e formarem um sal ou precipitado, insolúvel em água. [5]

As características físico-químicas dos tensoativos catiónicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução. [5]

2.1.1.3 Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não iônicos são compostos que não têm cargas, sendo o mais comum o álcool etoxilado. De modo geral, estes tensoativos não reagem com os tensoativos aniônicos nem catiónicos, podendo ser formulados com todas as outras classes de tensoativos. [5]

As propriedades físico-químicas destes tensoativos não são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos, porém, são fortemente dependentes da temperatura. Na maioria dos tensoativos não iônicos, a solubilidade decresce com o aumento da temperatura, contrariamente aos tensoativos iônicos. Estes tensoativos são menos sensíveis à dureza da água que os tensoativos aniônicos. [5]

2.1.1.4 Tensoativos anfotéricos

Os tensoativos anfotéricos apresentam grupos funcionais que podem atuar como catiónicos ou aniônicos, dependendo do pH do meio. Estes atuam como tensoativos aniônicos em meio alcalino, pois a elevada concentração de grupos hidroxilos neutraliza a carga positiva. De modo análogo, os tensoativos anfotéricos comportam-se como tensoativos catiónicos em meio ácido. Estes tensoativos são compatíveis com os tensoativos aniônicos e catiónicos, visto que não os neutralizam, apresentando uma carga total nula. [5]

Face à presença das duas cargas na molécula, estes tensoativos apresentam propriedades de organização com as moléculas de tensoativo aniônico e catiónico, modificam as suas propriedades, permitindo reduzir a sua agressividade e formar camadas protetoras. Devido a estas propriedades, estes tensoativos ajudam a reduzir a irritabilidade ocular, sendo amplamente usados em formulações destinadas a peles sensíveis ou em produtos oftalmologicamente seguros. [5]

2.1.2 Conservantes

O objetivo da utilização de um conservante é proteger todos os aspetos de um produto contra o ataque microbiano antes e durante a utilização pelo consumidor. O conservante deve manter a integridade dos produtos em termos de eficácia, fragância, aparência e estabilidade. Para uma conservação eficaz, recomenda-se a adição de um ou mais componentes ativos ao produto, os quais devem ser compatíveis com os outros componentes da formulação e devem manter a sua eficácia durante um

período prolongado. Outra forma de preservar uma formulação é utilizar componentes que, em conjunto, garantam resistência à invasão de microrganismos. [6]

Os produtos de limpeza e de conservação que contêm água mas que não se conservam naturalmente, requerem a adição de um conservante para assegurar um período de conservação suficientemente longo sem desenvolver culturas microbianas, quando não estão selados ou são abertos. Os tensoativos utilizados atualmente nos produtos de limpeza e de cuidados devem ser facilmente biodegradáveis. Quando não estão presentes de forma concentrada, constituem um meio nutritivo para bactérias e fungos. [4]

A "autoconservação", no sentido de uma estabilidade microbiológica suficiente, está presente nas seguintes condições, nas quais não são necessárias qualquer outra adição de conservantes:

- formulações em pó ou sólidas;
- produtos líquidos sem água e à base de solventes;
- meio fortemente ácido ou básico;
- presença de ingredientes antimicrobianos, tais como agentes oxidantes fortes (peróxidos, compostos de cloro ativo), concentrações suficientemente elevadas de tensoativos; álcoois (etanol, 1-propanol) em concentrações superiores a 10%. [4]

Os conservantes não são igualmente eficazes contra todos os microrganismos. Normalmente, é utilizada uma mistura de vários conservantes para aumentar a eficácia, explorar efeitos sinérgicos e, por razões ecológicas e toxicológicas, manter a concentração numa aplicação eficaz tão baixa quanto possível. [4]

O potencial de toxicidade dos conservantes pode constituir um problema concreto, uma vez que são biocidas e, por conseguinte, tóxicos para os microrganismos, mas, por outro, inofensivos para os seres humanos. O seu potencial para desencadear reações alérgicas e irritação da pele são considerados os principais riscos toxicológicos. O formaldeído é um conservante tóxico, carcinogénico, com efeitos irritantes. [4]

2.1.3 Desinfetantes

Os desinfetantes e os produtos de limpeza desinfetantes definem-se como agentes que, na utilização recomendada, reduzem o número de germes na superfície por um fator de 10^5 (bactérias) ou 10^4 (leveduras ou bolores). Têm uma importância central nos cuidados de saúde, por exemplo, no hospital (desinfecção de superfícies, aparelhos, lavandaria e feridas), na higiene industrial, ou na indústria de transformação de alimentos. Embora os ingredientes ativos dos desinfetantes sejam parcialmente idênticos aos ingredientes dos agentes de limpeza com ação antimicrobiana, o objetivo da sua utilização é diferente. Além disso, também diferem na concentração do ingrediente no produto final e nas instruções de utilização. [4]

A desinfecção é definida como um processo que reduz significativamente ou elimina os microrganismos vivos em superfícies não vivas. Distingue-se da antisepsia, que consiste no mesmo processo

mas aplicado em tecidos vivos. A regulamentação da antissepsia incide principalmente sobre questões médicas ou veterinárias. No entanto, a maioria dos produtos químicos desinfetantes pode ser utilizada para fins médicos ou veterinários, tendo em conta a possível toxicidade cutânea das fórmulas antissépticas e a elevada eficácia de desinfecção exigida em contextos médicos. [6]

Os desinfetantes podem conter diferentes princípios ativos, tais como, o cloro e os compostos clorados (hipoclorito de sódio), o álcool (etanol ou isopropanol), o iodo ativo, os compostos quaternários de amónio e o peróxido de hidrogénio. [7]

O cloro ativo refere-se à fração do cloro disponível numa solução capaz de oxidar e destruir microrganismos, como bactérias e vírus. A atividade biocida mais eficaz ocorre a pH 6-8, onde predomina a sua forma mais eficaz, ácido hipocloroso, devido ao equilíbrio ácido-base. Contudo, os produtos necessitam de um pH mais elevado para garantir a estabilidade do hipoclorito. O cloro ativo reage contra todas as bactérias, fungos, leveduras, vírus e até esporos em baixas concentrações. [6]

O iodo tem sido utilizado como antisséptico em hospitais há mais de 150 anos. Embora menos reativo que o cloro, o iodo é rapidamente bactericida, fungicida, viricida e esporicida. Os iodóforos são complexos orgânicos que contêm iodo aprisionado em micelas de surfactantes e reduzem os efeitos negativos do iodo na pele, permitindo a utilização destes complexos noutras áreas para além da antissepsia da pele. [6]

Os álcoois exibem uma atividade antimicrobiana rápida contra bactérias vegetativas, vírus e fungos, mas não são esporicidas. Portanto, são amplamente empregues na desinfecção de superfícies duras e na antissepsia da pele. Quando se encontram em concentrações baixas numa formulação, podem também ser utilizados como conservantes e para potencializar a atividade de outros biocidas. [7]

O peróxido de hidrogénio é um biocida amplamente utilizado para desinfecção, esterilização e antissepsia. Este agente oxidante é menos ativo do que o hipoclorito e não tem qualquer efeito sobre os vírus e os esporos. Este composto é menos corrosivo do que o hipoclorito em superfícies metálicas, mas é irritante para a pele em concentrações elevadas. [6, 7]

2.1.4 Espessantes

As formulações viscosas ou géis aderem até 20 vezes mais do que os produtos de limpeza líquidos convencionais e podem assim aumentar a eficiência do processo de limpeza. Os espessantes são utilizados para aumentar a viscosidade dos líquidos e para melhorar as propriedades tixotrópicas dos géis. Este termo abrange uma multiplicidade de compostos orgânicos muito diferentes, naturais e modificados, bem como substâncias inorgânicas. São exemplos o ágar-ágar, a goma arábica, os alginatos, as pectinas, o amido, o éter de celulose, as poliácridamidas e os seus copolímeros, as argilas, etc. [4]

O aumento da viscosidade de um líquido está sempre ligado a uma alteração da estrutura de curto alcance ou à sua formação. Assim, é claro que, em muitos casos, a seleção dos parâmetros corretos pode gerar a viscosidade desejada sem ser necessário recorrer a um espessante externo como aditivo.

Assim, as soluções de tensoativos em concentrações elevadas podem formar fases líquido-cristalinas, que, em determinadas circunstâncias, podem ser utilizadas em formulações. [4]

A maneira mais simples de espessar soluções aquosas de certos tensoativos aniônicos consiste em adicionar eletrólitos como o cloreto de sódio, uma vez que a viscosidade máxima depende da concentração do sal. [4]

2.1.5 Agentes sequestrantes

Um agente sequestrante é uma substância química capaz de reagir com íons metálicos presentes numa solução, formando compostos solúveis e estáveis, designados por complexos. Dessa forma os íons metálicos ficam impedidos de participar em reações indesejadas, como a formação de precipitados ou a catalisação de reações químicas indesejáveis. Eles permitem reduzir a dureza da água, através da inativação de íons metálicos nela presentes (íons cálcio e magnésio) e permitem também melhorar o desempenho dos tensoativos nas formulações de detergentes. [6]

Os agentes sequestrantes encontram-se em muitos produtos de limpeza para ligar os íons de metais pesados ubíquos, por exemplo, cobre, ferro e mercúrio. Desta forma, podem ser evitadas as manchas coloridas causadas por estes íons e, em particular, a decomposição induzida por íons metálicos de compostos de peróxido utilizados como branqueadores em detergentes para máquinas de lavar louça, produtos de limpeza de sanitas, etc. [4]

Atualmente, os fosfonatos de sódio são os agentes sequestrantes dominantes para metais pesados. Uma vez que os sais de sódio do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) deixaram de ser utilizados em produtos domésticos devido à sua fraca biodegradabilidade biológica e ao seu potencial para remobilizar íons de metais pesados, os sais de sódio do ácido nitrilotriacético (NTA) foram inicialmente propostos como alternativa. [4]

2.1.6 Outros Componentes

Os óleos de fragrância são misturas complexas de compostos orgânicos voláteis (componentes aromáticos) com massas molares até 300. Os óleos de fragrância têm pelo menos duas funções nas formulações de detergentes e produtos de limpeza para a roupa: disfarçar odores desagradáveis e influenciar o comportamento de compra do consumidor a favor de um determinado produto. [4]

Os requisitos para os óleos de fragrância industriais são muito complexos. Devem ser considerados outros aspetos como, a estabilidade, em particular no pH exigido e com os outros componentes da formulação, incluindo a lixívia, a segurança toxicológica absoluta e fácil degradação biológica. O óleo aromático pode não causar qualquer descoloração ou separação de fases da formulação. A composição da fragrância também precisa de ser económica. [4]

Os corantes incluem corantes solúveis e pigmentos insolúveis, cada um dos quais pode ter uma fonte natural ou sintética. A cor nos produtos de limpeza doméstica é adicionada principalmente por

razões estéticas, mas também tem um carácter funcional, pois as diferentes tonalidades servem para distinguir os produtos. ^[4]

Os corantes e pigmentos devem cumprir uma série de especificações para serem adequados para utilização em detergentes. Entre elas estão uma tonalidade forte, compatibilidade com outros componentes, estabilidade à luz e ao calor e segurança toxicológica absoluta. Os corantes para produtos de limpeza não devem transferir-se para as superfícies a limpar. ^[4]

2.2 Controlo Estatístico do Processo

Os métodos estatísticos desempenham um papel fulcral no controlo e melhoria da qualidade, uma vez que a variabilidade de um processo só pode ser descrita em termos estatísticos. Estes proporcionam os principais meios através dos quais um produto é amostrado, testado e avaliado, e a informação contida nesses dados é utilizada para controlar e melhorar tanto o processo produtivo, como o produto. ^[8]

O controlo estatístico do processo é uma ferramenta que permite obter um processo de produção estável, no qual todos os indivíduos envolvidos no processo (incluindo os operadores, os engenheiros, os responsáveis da qualidade e da gestão) procurem continuamente melhorar o desempenho do processo e reduzir a variabilidade dos principais parâmetros. ^[8]

As sete ferramentas básicas do controlo estatístico do processo constituem um enquadramento coeso e prático para a melhoria da qualidade, visto que consistem numa abordagem básica relevante para reduzir a variabilidade e monitorizar o desempenho de um processo. ^[8]

Para que um produto satisfaça ou exceda as expectativas do cliente, deve ser produzido por um processo estável ou com repetibilidade. Mais precisamente, o processo deve ser capaz de funcionar com pouca variabilidade em torno do objetivo ou das dimensões nominais das características de qualidade do produto. ^[8]

O controlo estatístico do processo (CEP) é um dos maiores desenvolvimentos a nível tecnológico do século XX, porque se baseia em princípios sólidos e bem fundamentados, a sua implementação é fácil e intuitiva, tem um impacto significativo e é aplicável a qualquer processo. ^[8]

2.2.1 Ferramentas da qualidade

As ferramentas da qualidade viabilizam a identificação das oportunidades de melhoria da qualidade e auxiliam na redução da variabilidade e na eliminação de desperdícios. As sete principais ferramentas são: o histograma, as folhas de registo e verificação, o diagrama de Pareto, o diagrama de causa-e-efeito, o fluxograma, o diagrama de dispersão e as cartas de controlo. ^[8]

Uma folha de verificação é uma ferramenta utilizada durante a recolha de dados operacionais históricos ou atuais sobre um processo em investigação. A sua utilização permite caracterizar a ocorrência de um acontecimento e ajuda a formular uma solução baseada em factos objetivos. ^[8, 9]

O diagrama de Pareto corresponde a um gráfico de frequências (ou histograma) e representa a contribuição relativa de cada causa para o problema em análise. Esta ferramenta baseia-se no princípio de Pareto que, posteriormente, foi adaptado à gestão da qualidade, considerando que 80% dos problemas existentes num processo produtivo são provocados por 20% das causas ou fatores possíveis de os originar. ^[9]

Uma abordagem do diagrama de Pareto consiste na realização de uma análise ABC, na qual as causas são classificadas em três diferentes classes: a classe A, de grande relevância, a classe B, de média relevância, e a classe C de pequena relevância. Nesta perspetiva, na classe A verifica-se que cerca de 20% das causas originam cerca de 80% dos efeitos; na classe B verifica-se que 30% das causas seguintes produzem 15% dos efeitos; e na Classe B as restantes 50% das causas são responsáveis por apenas 5% dos efeitos. ^[9]

O diagrama de causa-e-efeito, também é conhecido como diagrama de Ishikawa, ilustra a relação entre as causas e os consequentes efeitos. Em contextos produtivos, consideram-se usualmente seis categorias de causas principais que se adequam à maioria dos problemas encontrados: mão-de-obra, métodos, meio, máquinas, materiais e medições. A implementação desta ferramenta inclui como etapas, a definição do problema (efeito); a identificação das causas do problema; a seleção das causas mais prováveis de originarem o problema; a definição e implementação de ações corretivas; a avaliação da eficácia das ações implementadas. ^[9]

As cartas de controlo são uma das ferramentas de controlo de gestão mais importantes devido à sua aplicabilidade e funcionalidade. ^[8]

2.2.2 Cartas de controlo

As três principais aplicações de uma carta de controlo consistem na redução da variabilidade do processo; na monitorização e vigilância de um processo; e na estimativa dos parâmetros de controlo do processo. ^[8]

A carta de controlo é uma representação gráfica de uma característica da qualidade, medida a partir de uma amostra, em função do número da amostra ou do tempo (figura 2.1). O gráfico apresenta uma linha central, que representa o valor médio da característica de qualidade correspondente ao estado de controlo; e apresenta também duas outras linhas horizontais, denominadas por limite superior de controlo (LSC) e limite inferior de controlo (LIC). ^[8]

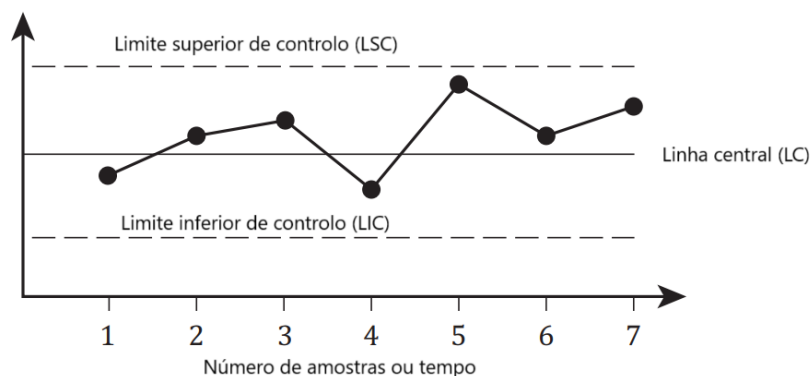


Figura 2.1 - Esquema de uma carta de controle (adaptado de ISO 7870-2:2013(E)).

Considerando uma estatística amostral w , que mede uma característica de qualidade de interesse, e supondo que a média de w é μ_w e o desvio padrão é σ_w , então, a linha central, o limite superior de controle e o limite inferior de controle são expressos pelo modelo seguinte: ^[8]

$$\begin{cases} \text{LSC} = \mu_w + L\sigma_w \\ \text{LC} = \mu_w \\ \text{LIC} = \mu_w - L\sigma_w \end{cases} \quad (2.1)$$

no qual L se traduz na "distância" dos limites de controle em relação à linha central, expressa em unidades de desvio-padrão. Este modelo foi proposto pela primeira vez por Walter A. Shewhart, e as cartas de controle desenvolvidas de acordo com estes princípios são frequentemente designadas por cartas de controle de Shewhart. ^[8]

Os limites de controle nas cartas de Shewhart localizam-se a uma distância de 3σ (3 sigma) de cada lado da linha central, onde σ equivale ao desvio-padrão conhecido ou estimado da população. Partindo do pressuposto que a característica tem uma distribuição aproximadamente normal, os limites de 3σ indicam que aproximadamente 99,7% dos valores da estatística serão incluídos dentro dos limites de controle, desde que o processo esteja sob controle estatístico. ^[10]

Ao selecionar os limites de controle é possível incorrer em dois tipos de erros. O erro do tipo I ocorre quando o processo envolvido está realmente sob controle, mas um ponto da carta está erroneamente fora dos limites de controle. Sujeita-se assim a um custo na tentativa de encontrar a causa de um problema inexistente. O erro de tipo II ocorre quando o processo envolvido não está sob controle, mas todos os pontos representados estão dentro dos limites de controle. ^[10]

Usualmente, as cartas de controle se aplicam na vigilância de processos em linha, nos quais os dados da amostra são recolhidos e utilizados para construir a carta de controle, e caso os valores da amostra estiverem dentro dos limites de controle e exibirem um comportamento essencialmente aleatório, assume-se que o processo está sob controle estatístico. ^[8]

Em qualquer processo produtivo haverá sempre uma certa quantidade de variabilidade inerente, natural, que é frequentemente designada por "sistema estável de causas comuns". Um processo sob controlo estatístico funciona apenas com causas comuns de variação. [8]

Quando existe uma variabilidade no processo significativa, que geralmente resulta num nível inaceitável de desempenho do processo, sabe-se que ocorreram causas assinaláveis. [8]

A utilização rotineira e atenta de cartas de controlo poderá resultar na identificação de causas assinaláveis de variação, quer pela presença de pontos fora dos limites de controlo, quer pela deteção de padrões não aleatórios. Se estas causas puderem ser identificadas e depois eliminadas do processo, a variabilidade será reduzida e o processo será melhorado. [8]

Os métodos de deteção de sequências ou padrões não aleatórios devem ser aplicados às cartas de controlo para ajudar a detetar condições fora de controlo (Anexo B.7). [8]

As cartas de controlo podem ser classificadas em dois tipos gerais, designadamente, as cartas de variáveis e cartas de atributos. As cartas de variáveis se aplicam às características de qualidade expressas numa escala contínua. As cartas de atributo se aplicam a características que só assumem valores discretos, como por exemplo, número de produtos conformes ou não conformes, número de defeitos de um produto. A carta de variáveis tem uma ampla aplicabilidade, visto que a maioria dos processos têm características que são mensuráveis. [10]

As cartas de variáveis podem descrever os dados do processo em termos de dispersão (variabilidade do processo) e localização (média do processo). Por esse motivo, as cartas de controlo das variáveis são quase sempre preparadas e analisadas aos pares - uma carta para a localização e outra para a dispersão. [10]

Na figura 2.2 estão apresentados os diferentes tipos de cartas de variáveis que, por sua vez, dependem do tamanho da amostra.

A construção da carta de controlo, para além da seleção dos limites de controlo, engloba a seleção da dimensão da amostra e da frequência de amostragem. A frequência e a dimensão da amostra podem depender do custo de recolha e da análise das amostras e de outras considerações práticas. Por exemplo, grandes amostras recolhidas a intervalos menos frequentes permitem detetar pequenas alterações na média do processo, mas pequenas amostras recolhidas a intervalos mais frequentes permitem encontrar mais rapidamente uma alteração. O ideal seria a recolha de grandes amostras com muita frequência; porém, do ponto de vista económico não é viável. Normalmente, 25 amostras de dimensão 4 ou 5 são considerados adequados para fornecer estimativas preliminares dos parâmetros das cartas de controlo. [8,10]

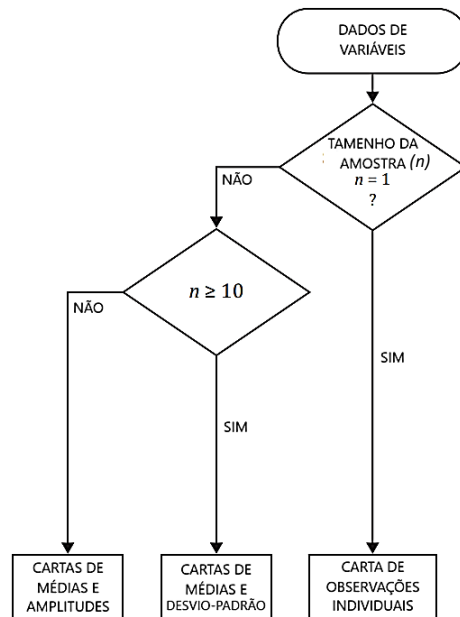


Figura 2.2 - Tipo de cartas de controlo de variáveis (Adaptado de ISO 7870-2:2013(E)).

As cartas de controlo têm sido amplamente utilizadas pelas indústrias, e algumas das razões por de trás da sua popularidade devem-se às seguintes particularidades da ferramenta:

- são uma técnica comprovada para melhorar a produtividade, que resulta da redução do desperdício e do retrabalho, e conseqüentemente, o custo diminui e a capacidade de produção aumenta;
- são eficazes na prevenção de defeitos;
- evitam ajustamentos desnecessários do processo, visto que permitem distinguir a variação inerente do processo da variação anormal (causas assinaláveis);
- fornecem informações de diagnóstico, que são principalmente úteis para um operador ou engenheiro experiente que tem conhecimento do processo;
- fornecem informações sobre a capacidade do processo. [8]

A carta de controlo permite estimar os parâmetros relevantes de um processo de produção e fornece informações importantes da estabilidade do mesmo ao longo do tempo, possibilitando assim avaliar a sua capacidade de produzir de acordo com as especificações. [8]

2.2.3 Capacidade de processo

Quando um processo opera sob controlo estatístico, é possível avaliar e prever o seu desempenho e a sua capacidade de cumprir com as especificações estabelecidas. [10]

A capacidade do processo é determinada pela variação total resultante de causas comuns do processo, ou seja, a variação mínima que pode ocorrer após a eliminação de todas as causas especiais de variação. [10]

A capacidade de um processo é geralmente mensurada em termos de um índice de capacidade de processo, cujos índices mais usuais são o C_p e C_{pk} . [8]

O índice de capacidade C_p descreve a capacidade do processo em cumprir as especificações do produto. Este índice mede simplesmente a dispersão das especificações relativamente à dispersão de no processo (6 sigma). Para uma especificação bilateral, a fórmula de cálculo é a seguinte:

$$C_p = \frac{LSE - LIE}{6\sigma} \quad (2.2)$$

onde LSE é o limite superior de especificação, LIE é o limite inferior de especificação e σ refere-se ao desvio-padrão do processo. [8]

Quando processo tem especificações unilaterais, aplica-se os índices unilaterais de capacidade do processo, $C_{pk,I}$ ou $C_{pk,S}$, respetivamente para uma especificação inferior ou superior. Os índices $C_{pk,I}$ ou $C_{pk,S}$ são definidos através das equações (2.3) e (2.4), respetivamente:

$$C_{pk,I} = \frac{\mu - LIE}{3\sigma} \quad (2.3)$$

$$C_{pk,S} = \frac{LSE - \mu}{3\sigma} \quad (2.4)$$

onde μ é a média do processo. [8]

Nas equações (2.2), (2.3) e (2.4), os valores da média e do desvio-padrão do processo (μ e σ) são geralmente desconhecidos, devendo ser substituídos por uma estimativa dos parâmetros ($\hat{\mu}$ e $\hat{\sigma}$). [8]

Quando o índice C_p é inferior a 1, o processo não é capaz de cumprir com a especificação, enquanto um $C_p = 1$ indica que o processo é minimamente capaz. Segundo a literatura (tabela 2.1), um índice C_p de 1,33 é considerado como o valor mínimo aceitável para processos existentes (especificações bilaterais), uma vez que existe sempre alguma variação na amostragem e poucos processos se mantêm constantemente sob controlo estatístico. [8]

Tabela 2.1 - Valores mínimos recomendados para os índices de capacidade do processo.

	Especificações bilaterais	Especificações unilaterais
Processos existentes	1,33	1,25
Novos processos	1,50	1,45
Segurança, força ou parâmetro crítico de um processo existente	1,50	1,45
Segurança, força ou parâmetro crítico de um processo novo	1,67	1,60

(Adaptado de Montgomery, 2009)

O índice de capacidade C_{pk} tem em consideração a centralização do processo e equivale ao menor valor obtido entre os índices $C_{pk,I}$ e $C_{pk,S}$, como demonstra a equação (2.5). Geralmente, quando os índices C_p e C_{pk} são iguais, o processo está centrado no ponto médio das especificações, e quando o índice de capacidade C_{pk} é inferior ao índice C_p , o processo está descentrado relativamente ao valor médio de especificação. Quanto maior for a diferença entre C_{pk} e C_p , maior será essa descentralização. [8]

$$C_{pk} = \min (C_{pk,I}; C_{pk,S}) \quad (2.5)$$

Os estudos de capacidade do processo têm um impacto considerável em muitos problemas de decisão administrativa que ocorrem ao longo do ciclo do produto, incluindo decisões de compra ou venda, melhorias na fábrica e no processo que reduzem a variabilidade do processo e nos acordos contratuais com clientes ou fornecedores relativamente à qualidade do produto. [8]

2.3 Análises de variância e de covariância

2.3.1 Análise de variância

A análise de variância ou ANOVA, é um método adequado para testar a igualdade de várias médias. A análise de variância tem uma ampla aplicabilidade, sendo uma das técnicas mais úteis no domínio da inferência estatística. [11]

Em geral, as experiências são utilizadas para estudar o desempenho de processos e sistemas. Os métodos estatísticos podem aumentar consideravelmente a eficiência das experiências e, muitas vezes, reforçar as conclusões obtidas. [11]

O caso mais simples da utilização da ANOVA é em experiências com um único fator controlável. Na comparação de tratamentos ou níveis diferentes de um mesmo fator, a resposta observada de cada um dos tratamentos é uma variável aleatória que se mede durante a experimentação.

O modelo dos efeitos permite descrever as observações obtidas numa experiência, e se traduz na seguinte expressão:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (2.6)$$

em que y_{ij} é a ij -ésima observação, μ é a média global, i.e., um parâmetro comum a todos os tratamentos, e τ_i é o efeito do i -ésimo tratamento ou nível. O parâmetro τ_i é uma componente de erro de aleatoriedade que incorpora todas as outras fontes de variabilidade na experiência, incluindo a medição, a variabilidade resultante de fatores não controlados, as diferenças entre as unidades experimentais (como o material de ensaio, etc.) às quais os tratamentos são aplicados e o ruído de fundo geral no processo (como a variabilidade ao longo do tempo, os efeitos das variáveis ambientais, etc.). [11]

O modelo de efeitos fixos é um modelo estatísticos linear, no qual a variável de resposta y_{ij} é uma função linear dos parâmetros do modelo. Este modelo mostra-se útil, na medida em que a média é uma

constante e os efeitos dos tratamentos τ_i representam os desvios desta constante quando são aplicados os tratamentos específicos. ^[11]

A equação modelo de efeitos também é chamada de modelo de análise de variância (ANOVA) de um só fator porque apenas um fator é investigado. Além disso, é necessário que a experiência seja realizada numa ordem aleatória para que o ambiente em que os tratamentos são aplicados seja o mais uniforme possível. Os objetivos desta ferramenta consistem em testar hipóteses adequadas sobre as médias dos tratamentos e em estimá-las. ^[11]

No teste de hipóteses, assume-se que os erros do modelo são variáveis aleatórias com distribuição normal e independente, com média zero e variância σ^2 . Admite-se que a variância se mantém constante para todos os níveis do fator. ^[11]

O modelo estatístico descreve duas situações diferentes em relação aos efeitos do tratamento, nomeadamente, os efeitos podem ser fixos ou aleatórios. No modelo de efeitos fixos, os níveis são geralmente escolhidos pelo investigador. Porventura, no modelo de efeitos aleatórios, o investigador seleciona aleatoriamente alguns dos níveis da população de níveis do fator, e assim pode-se fazer inferências sobre toda a população de níveis do fator. ^[11]

O modelo dos efeitos fixos tem como objetivo testar as hipóteses sobre as médias dos tratamentos, e obter conclusões apenas dos níveis dos fatores considerados na análise. As hipóteses consideradas neste modelo são mencionadas na equação (2.7): ^[11]

$$\begin{cases} H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a \\ H_1: \mu_i \neq \mu_j \text{ para pelo menos um par } (i, j) \end{cases} \quad (2.7)$$

A análise de variância deriva de uma separação da variabilidade total nas suas componentes, ou seja, na variabilidade inerente entre os níveis e na variabilidade dentro dos níveis (erro). A variabilidade total das observações é medida pela soma total dos quadrados (SS_T), que se expressa através das equações (2.8) e (2.9). ^[11]

A variabilidade entre os níveis é mensurada através da soma dos quadrados resultante da variação entre níveis (SS_B), cuja fórmula de cálculo se menciona na equação (2.10). A variabilidade dentro dos níveis (SS_E) ou variação residual, traduz-se na soma dos quadrados do erro, cuja fórmula se menciona na equação (2.11). ^[11]

$$SS_T = SS_B + SS_E \quad (2.8)$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (2.9)$$

$$SS_B = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 \quad (2.10)$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2 \quad (2.11)$$

onde, $\bar{y}_{i.}$ traduz-se na média de cada nível i , $\bar{y}_{..}$ é a média global das observações. ^[11]

O número total de observações é representado por 'N', deste modo, SS_T tem $(N - 1)$ graus de liberdade. O número de níveis de um fator é simbolizado por 'a', pelo que SS_B tem $(a - 1)$ graus de liberdade. A variação residual ou erro tem $(N - a)$ graus de liberdade. ^[11]

Outras grandezas relevantes para elaborar a ANOVA são os quadrados médios ou desvios quadráticos médios entre os tratamentos (MS_B) e do erro (MS_E), cujas fórmulas se apresentam nas equações (2.12) e (2.13), respetivamente. A princípio, se não houver diferenças nas médias dos tratamentos, estas duas grandezas devem ser muito semelhantes e, caso não sejam pode-se presumir que a diferença observada seja resultado de diferenças nas médias dos níveis. Neste contexto, assume-se que os erros são normal e independentemente distribuídos com média zero e variância σ^2 e, por sua vez, as observações são normal e independentemente distribuídas. ^[11]

$$MS_B = \frac{SS_B}{(a - 1)} \quad (2.12)$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{(N - a)} \quad (2.13)$$

A estatística de teste para testar a hipótese nula de não haver diferenças nas médias dos níveis representa-se por F_0 e equivale ao quociente entre MS_W e MS_E , tal como indica a equação (2.14). ^[11]

$$F_0 = \frac{MS_W}{MS_E} \quad (2.14)$$

A estatística teste F_0 segue uma distribuição F com $(a - 1)$ e $(N - a)$ graus de liberdade. Deste modo, aplica-se um teste unilateral, no qual se compara a estatística F_0 com o valor da distribuição F, correspondente a um certo nível de significância α (i.e., $F_{\alpha; (a - 1); (N - a)gl}$). Por conseguinte, se a estatística teste F_0 for superior a $F_{\alpha; (a - 1); (N - a)gl}$, deve-se rejeitar a hipótese nula e concluir que existem diferenças nas médias dos níveis. Nestas condições, observa-se que a grandeza MS_W é maior do que MS_E . Pode-se também usar a abordagem do *p-value*, na qual se rejeita a hipótese nula quando o *p-value* obtido é inferior ao nível de significância (usualmente adotado como 5%). ^[10, 11]

Na tabela 2.2 apresenta-se a tabela de análise de variância (ou ANOVA), na qual se resume o procedimento do teste da hipótese nula. ^[11]

Tabela 2.2 - Tabela de análise de variância de um fator, modelo de efeitos fixos.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Desvios dos quadrados	F_0
Entre tratamentos	SS_B	$a - 1$	$MS_B = \frac{SS_B}{a - 1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Erro (dentro dos tratamentos)	SS_E	$N - a$	$MS_E = \frac{SS_E}{N - a}$	
Total	SS_T	$N - 1$		

(Adaptado de Montgomery, 2013)

2.3.2 Análise de covariância

A análise de covariância ou ANCOVA é outra técnica útil para melhorar a precisão de uma experiência. Suponha-se que, numa experiência com uma variável de resposta y , existe outra variável, x , e que y está linearmente relacionada com x . Além disso, suponha-se que x não pode ser controlada pelo investigador, mas pode ser observada juntamente com y . A variável x é designada por covariável ou variável concomitante. A análise de covariância envolve o ajuste da variável resposta observada para o efeito da variável concomitante. Se esse ajuste não for efetuado, a variável concomitante pode inflacionar o quadrado médio do erro e tornar mais difícil detetar as verdadeiras diferenças na resposta devidas aos tratamentos. Assim, a análise de covariância é um método ajustado para os efeitos de uma variável incómoda e não controlável. [11]

O procedimento da análise de covariância é uma combinação da análise de variância e da análise de regressão. Partindo do princípio de que existe uma relação linear entre a resposta e a covariável, e considerando uma experiência de um fator com uma covariável, o modelo estatístico adequado às variáveis é dado pela seguinte equação:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \beta(x_{ij} - \bar{x}_{..}) + \epsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (2.15)$$

em que y_{ij} é a j -ésima observação sobre a variável de resposta adotada sob o i -ésimo nível do fator único; x_{ij} é a medição feita sobre a covariável correspondente a y_{ij} ; $\bar{x}_{..}$ é a média dos valores x_{ij} ; μ é uma média global; τ_i é o efeito do i -ésimo tratamento; β é um coeficiente de regressão linear que indica a dependência de y_{ij} em x_{ij} ; ϵ_{ij} é uma componente da aleatoriedade do erro. [11]

No modelo da análise de covariância expresso na equação (2.15), assume-se que os erros são normal e independentemente distribuídos com média 0 e variância σ^2 ; o declive $\beta \neq 0$, sendo a relação entre y_{ij} e x_{ij} linear; os coeficientes de regressão para cada tratamento são idênticos; os efeitos dos tratamentos são iguais a zero; e que a covariável x_{ij} não é afetada pelos tratamentos. [11]

Este modelo assume que todas as linhas de regressão dos tratamentos têm declives idênticos. Se os tratamentos interagirem com as covariáveis, isto pode resultar em declives não idênticos, pelo que a análise de covariância não é apropriada nesses casos. A estimativa e a comparação de diferentes modelos de regressão é a abordagem correta pois pode ser utilizada outra relação, para além da relação linear, como por exemplo uma relação quadrática. [11]

Na tabela 2.3, apresenta-se a análise de covariância como uma análise de variância "ajustada". Na coluna da fonte de variação, a variabilidade total é medida por S_{yy} com $(an - 1)$ graus de liberdade. A fonte de variação "regressão" tem a soma dos quadrados $(S_{xy})^2/S_{xx}$ com um grau de liberdade. Devido à presença da variável concomitante, deve-se "ajustar" S_{yy} e E_{yy} para a regressão de y em x , como mostra a tabela 2.3. A soma de quadrados do erro ajustado tem $a(n - 1) - 1$ graus de liberdade, visto que a inclinação β é ajustado aos dados. [11]

Tabela 2.3 - Tabela de análise de covariância como uma análise de variância "ajustada".

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Desvios dos quadrados	F ₀
Regressão	$(S_{xy})^2/S_{xx}$	1	$\frac{SS'_E - SS_E}{a - 1}$	$F_0 = \frac{SS'_E - SS_E/(a - 1)}{MS_E}$
Tratamentos	$SS'_E - SS_E$	a - 1		
Erro	SS_E	a(n - 1) - 1	$MS_E = \frac{SS_E}{a(n - 1) - 1}$	
Total	S_{yy}	an - 1		

(Adaptado de Montgomery, 2013)

2.3.3 Pressupostos da ANOVA e da ANCOVA

A execução de uma análise de variância requer a validade de alguns pressupostos básicos, de forma que o procedimento de análise de variância seja um teste exato da hipótese de não haver diferença nas médias dos tratamentos. Especificamente, pressupõe-se que as observações são adequadamente descritas pelo modelo de efeito fixos ou modelo de análise de variância (ANOVA) de um fator, e que os erros são normal e independentemente distribuídos com média zero e variância σ^2 constante.

A validação dos pressupostos básicos da ANOVA e a adequação do modelo de efeitos podem ser facilmente investigadas através da análise dos resíduos. A análise gráfica dos resíduos permite revelar os tipos de inadequações do modelo e incumprimentos dos pressupostos. ^[11]

O pressuposto da normalidade pode ser validado pela construção de um gráfico de probabilidade normal dos resíduos, um complemento essencial e eficaz relativamente à análise da normalidade dos dados. Se o resultado se assemelhar a uma linha reta, pode-se concluir que o pressuposto da normalidade é satisfeito. ^[11]

A representação gráfica dos resíduos por ordem cronológica de recolha de dados é útil para detetar uma forte correlação entre os resíduos. A visualização de uma tendência de séries de resíduos positivos e/ou negativos indica uma correlação positiva, o que implicaria o incumprimento do pressuposto de independência dos erros. ^[11]

Na análise do gráfico dos resíduos em relação aos valores previstos, este gráfico não deve exibir qualquer estrutura espacial, nem qualquer padrão para que o modelo dos efeitos seja adequado e se cumpram os pressupostos. Um dos problemas mais frequente e detetado neste tipo de gráfico é a desigualdade das variâncias. Quando se visualiza um padrão na forma de um funil, significa que a variância aumenta com o valor da observação, ou seja, a variabilidade está a aumentar com o tempo. ^[11]

A abordagem habitual perante os casos em que a variância não é constante, consiste em aplicar uma "transformação" dos dados para estabilizar a variância e a análise de variância e as respetivas conclusões se aplicam aos dados transformados. ^[11]

Embora os gráficos residuais sejam frequentemente utilizados para averiguar a desigualdade de variância, existem outros testes estatísticos propostos para essa verificação, tais como o teste de Bartlett e o teste de Levene modificado. ^[11]

3.1 Matérias-primas e Reagentes

As matérias-primas utilizadas para a produção do desinfetante à base de iodo foram as seguintes:

- Água;
- Agentes emulsionantes;
- Agentes humectantes;
- Anticongelante;
- Desinfetante (iodo ativo);
- Espessantes;
- Solvente.

As matérias-primas utilizadas para a produção do desinfetante clorado foram as seguintes:

- Água;
- Agente sequestrante;
- Agentes estabilizantes;
- Base forte;
- Desinfetante (cloro ativo);
- Tensoativo não iônico (estabilizante de soluções cloradas);
- Tensioativos aniônicos.

As matérias-primas utilizadas para a produção do detergente líquido para lavagem manual de loiça foram as seguintes:

- Água;
- Ácidos fortes;
- Base forte;
- Conservante;
- Espessante;
- Tensioativo aniônico;
- Tensioativo não iônico.

Os reagentes utilizados para realizar as análises laboratoriais de controlo de qualidade dos produtos foram os seguintes:

- Solução de iodeto de potássio a 10% (m/v);
- Solução de ácido sulfúrico a 1 mol/L;
- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 M;
- Solução de ácido acético a 2% (v/v);
- Solução de amido a 1% (m/v).

3.2 Equipamentos

Os equipamentos necessários para realizar as análises laboratoriais de controlo de qualidade dos produtos foram os seguintes:

- Balança analítica, KERN EMS 300-3, com alcance máximo de pesagem de 300 g, precisão de $\pm 0,005$ g e resolução de 0,001 g;
- Balança de precisão, KERN EMS KB 3600-2N, com alcance máximo de pesagem de 3600 g, precisão de $\pm 0,05$ g e resolução de 0,01 g;
- Placa de aquecimento com agitação magnética, J. P. Selecta, Agimatic-N;
- Medidor de pH, de temperatura e outros parâmetros (condutividade e sólidos totais dissolvidos), HANNA Instruments HI2550, com precisão de $\pm 0,01$ e $\pm 0,5$ °C, e alcance de -2,00 to 16,00 e -20,0 a 120,0 °C, respetivamente;
- Medidor portátil de pH, de temperatura e outros parâmetros (condutividade e sólidos totais dissolvidos), HANNA Instruments HI9814, com precisão de $\pm 0,02$ e $\pm 0,5$ °C, e alcance de -2,00 a 16,00 (pH) e -5,0 a 105,0 °C, respetivamente;
- Refratómetro digital HANNA Instruments HI96813, com alcance de 0 - 50 %Brix, resolução de 0,1 %Brix e precisão de $\pm 0,2$ %Brix;
- Viscosímetro rotativo Brookfield MODEL LV DV-II+ com alcances de 0 a 100 rpm de velocidade de rotação; 0 - 100 % de binário; 15,0 – 2 000 000 cP de viscosidade, com precisão $\pm 1,0\%$ e repetibilidade $\pm 0,2\%$;
- Centrífuga SETA Oil Test Centrifuge 90006-2N.

3.3 Descrição dos processos produtivo

3.3.1 Seleção dos produtos alvo

Em primeiro lugar foi feita a seleção dos produtos alvo a serem estudados, com vista a identificar as oportunidades de melhoria dos respetivos processos produtivos, e para tal foi feito um mapeamento dos produtos e foram realizados *brainstormings* com os responsáveis do laboratório e da produção, tendo-se abordado os três critérios seguintes para a seleção dos produtos:

- Análise dos produtos de acordo com o grau de complexidade de fabrico;
- Análise dos produtos segundo a frequência de acertos nos parâmetros de controlo da qualidade;
- Análise dos produtos mais produzidos na empresa.

Em cada uma destas categorias de produtos foi selecionado um produto alvo, tendo-se recorrido ao diagrama de Pareto, uma ferramenta básica da qualidade, para a escolha de um produto que requer acertos e de um produto com maior frequência de produções.

Os produtos listados no mapeamento do produto pertenciam às categorias de desinfetantes, de detergentes e de cosméticos.

A classificação dos produtos de acordo com o grau de complexidade de fabrico foi realizada com o auxílio do chefe de produção, pelo que, perante uma lista de produtos que envolviam um elevado número de matérias-primas, classificou-se cada um destes com o nível de complexidade 1 ou 2, sendo o nível 1 adotado para um processo simples e o número 2 adotado para um processo complexo. Para esta classificação foi necessário ter em conta alguns critérios, tais como, o número de matérias-primas, se o processo produtivo requer cuidados especiais (por exemplo, cuidados no manuseamento de matérias-primas perigosas ou na adição de matérias-primas que desencadeiam reações exotérmicas) e a necessidade de acertos num dos parâmetros de controlo do produto.

3.3.2 Produto QM01

O produto QM01 é um antisséptico iodado que é aplicado nos tetos dos animais produtores de leite para a prevenção de mamites, através da formação de uma película protetora. Neste produto, observou-se a produção de 14 lotes (L01 ao L14) e analisou-se as principais etapas do processo produtivo do mesmo, as quais estão mencionadas no esquema da figura 3.1.

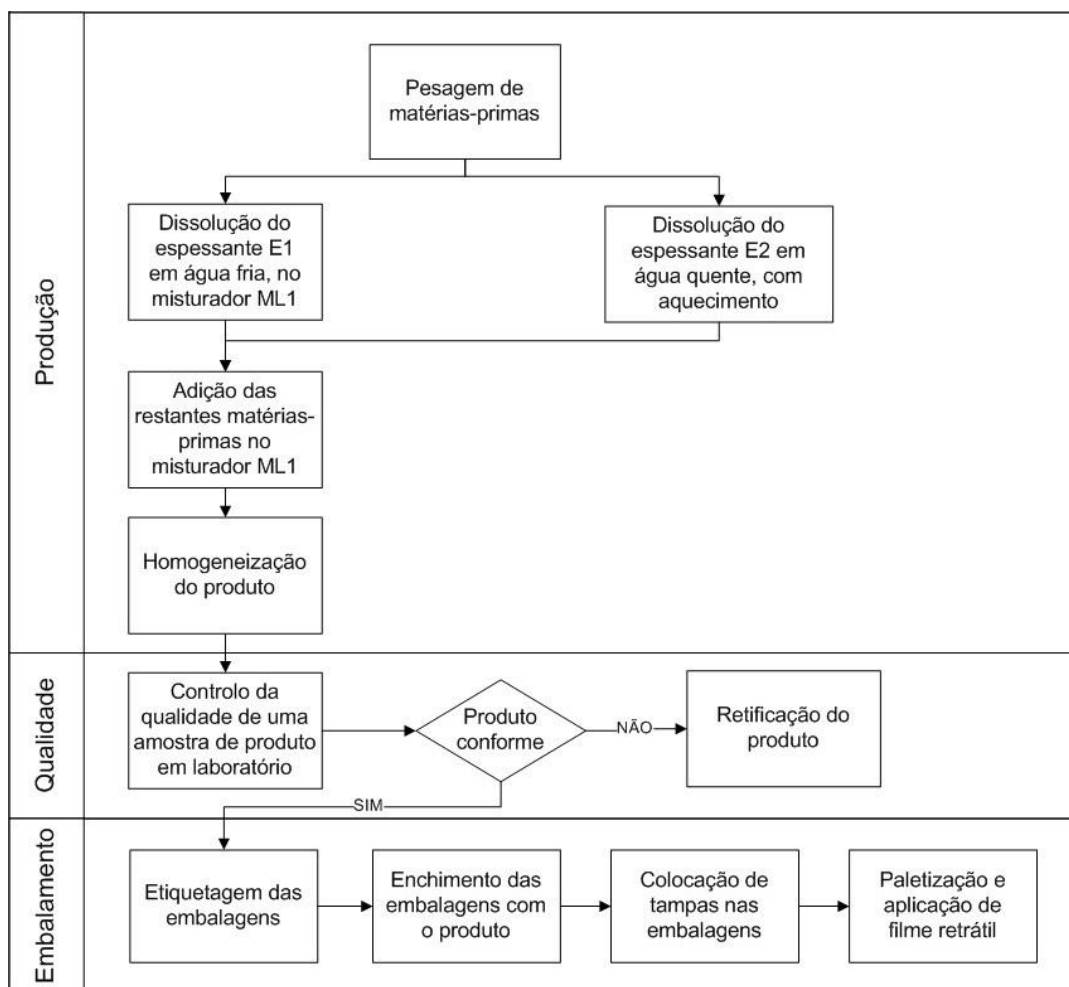


Figura 3.1 - Esquema das principais etapas do processo produtivo do produto QM19.

Uma das matérias-primas, uma solução de iodo, foi preparada previamente na empresa, normalmente no dia anterior, pelo que não se incluiu esta etapa no esquema.

A água fria foi adicionada inicialmente no tanque de mistura (ML1 ou ML2), antes das pesagens das outras matérias-primas, por um sistema de admissão direta de água da rede de distribuição. De seguida, o espessante E1 (fornecido em pó) foi adicionado lentamente à água. A água quente foi pesada na balança industrial.

A dissolução do espessante E2 (fornecido em grânulos) em água quente, realizou-se num bidão metálico com uma capacidade máxima de 150 kg, com aquecimento e agitação intermédia. Após se introduzir a água quente no bidão, colocou-se o mesmo sob um fogão com lume médio/alto. De seguida, após ser acionado o agitador mecânico, adicionou-se lentamente o espessante E2 em grânulos. Segundo as instruções de fabrico a solução deveria permanecer cerca de 30 minutos em aquecimento a 85 °C, porém nas produções acompanhadas o tempo de aquecimento foi sempre superior ao estipulado e não se atingiu os 85 °C.

Tendo em conta que as produções eram de grande escala, a quantidade de água quente na formulação frequentemente superava a capacidade do bidão. Nessas situações, adicionou-se apenas a

capacidade máxima de água no bidão e a quantidade de água remanescente foi adicionada ao tanque de mistura, juntamente com a água necessária para dissolver o espessante E1. Por conseguinte, o espessante E2 preparado encontrava-se numa concentração superior à da formulação. O ideal seria utilizar mais do que um bidão, porém esta solução não era adotada por ser pouco prática.

A preparação do espessante E2 executou-se em frente ao portão da fábrica que, por sua vez, encontrava-se aberto ao longo do período laboral. Perante a presença de correntes de ar significativas dentro da fábrica, em determinadas produções (lotes L06, L07, L09, L10 e L14) foi colocada uma palete junto do bidão (figuras 3.2.a e 3.2.b) de forma a travar essas correntes de ar e a evitar perdas de calor significativas durante o aquecimento requerido na dissolução do espessante E2.



Figura 3.2 - Etapa da dissolução do espessante E2 em água, a) na produção do lote L07, b) na produção do lote L09.

Averiguou-se em laboratório as condições de dissolução do espessante E2 em água quente (temperatura e tempo da dissolução), cuja proporção em massa utilizada de espessante E2:água quente foi de 1:10. Após se ter dissolvido o espessante E2 em água, por meio de aquecimento gradual de 32,5 a 82 °C por 53 minutos, notificou-se que ficaram por dissolver pequeníssimas partículas insignificantes. Após atingir 82 °C, a solução estava quase dissolvida, tendo permanecido em agitação nesta temperatura por 5 minutos.

Nas produções observadas fez-se o levantamento do tempo das principais etapas do processo de fabrico, designadamente, registou-se o tempo de pesagem das matérias-primas dos lotes L02, L03, L05 e L09; registou-se o tempo de dissolução do espessante E1 dos lotes L01, L02, L03 e L05; e registou-se o tempo de dissolução do espessante E2 para todos os lotes analisados.

Simultaneamente, fez-se o levantamento das temperaturas obtidas ao longo do processo de dissolução do espessante E2 em água, para todos os lotes de produto analisados.

Relativamente às outras etapas do processo produtivo, tais como a etiquetagem e enchimento de embalagens e o controlo qualitativo do produto em laboratório, os respetivos tempos apenas foram contabilizados no lote L04, visto que esses tempos não interferiram significativamente no processo produtivo.

Realizou-se também a centrifugação de uma amostra de produto, a fim de verificar se o produto continha algum grumo por dissolver.

3.3.3 Produto QM03

O produto QM03 é um desinfetante alcalino clorado, com ação espumante, utilizado na limpeza e na desinfeção de superfícies e de equipamentos nas indústrias alimentares.

Em virtude da fonte de cloro do produto QM03 ser instável e degradar-se com o tempo, o teor de cloro ativo do produto reduz-se ao longo do tempo. Por conseguinte, analisou-se o decaimento do teor de cloro do QM03 em três processos de produção distintos, nomeadamente:

- Processo convencional, ou seja, o processo adotado na empresa;
- Processo modificado 1 – processo derivado do fabrico convencional ao qual se adicionou a etapa de arrefecimento da solução alcalina até à temperatura ambiente;
- Processo modificado 2 – processo derivado do fabrico convencional no qual se utilizou uma solução alcalina adquirida de um fornecedor.

O esquema do processo de fabrico adotado na empresa se encontra representado na figura 3.3. Na primeira etapa do processo dá-se uma reação de dissociação iónica da base forte, sendo esta uma reação exotérmica na qual verifica-se a libertação de calor, deste modo a adição da base em pó na água deve ser feita lentamente. Posteriormente, esta solução alcalina é utilizada de imediato, encontrando-se à temperatura final de reação. Portanto, pretendeu-se analisar a influência desta etapa inicial no decaimento do cloro, partindo de três situações diferentes, tal como já foi referido nos pontos acima, uma solução alcalina preparada em fábrica e utilizada de imediato, uma solução alcalina preparada em fábrica que posteriormente foi arrefecida até à temperatura ambiente, e uma solução alcalina adquirida de um fornecedor.

Os três processos produtivos foram realizados na fábrica. A produção seguindo o processo modificado 2 foi efetuada em dois dias, no primeiro dia foi preparada a solução alcalina e de seguida esta ficou a arrefecer até o dia seguinte, momento em que se retomou o fabrico. Os outros processos de fabrico realizaram-se num só dia, o processo modificado 1 foi realizado no dia em que se iniciou a preparação do processo modificado 2 e a produção segundo o método convencional foi realizada posteriormente, noutro dia.



Figura 3.3 - Esquema do processo de fabrico convencional do produto QM03.

Neste estudo foram armazenadas 6 amostras de cada um dos três processos de fabrico em embalagens opacas de 250 ml, dentro de um armário, ou seja, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente. Uma vez por mês, foi aberto um frasco de cada lote para se analisar o teor de cloro do produto.

Registou-se as temperaturas das principais etapas de processo e determinou-se o teor de cloro da fonte de cloro utilizada em cada uma das produções realizadas.

3.3.4 Produto QM19

O produto QM19 refere-se a um detergente líquido para lavagem manual de loiça.

Atendendo ao elevado número de lotes de QM19 que, em 2022, foram sujeitos a acerto do parâmetro de pH, procurou-se construir um modelo empírico adequado à correção do pH do produto. O procedimento adotado na elaboração do modelo se encontra descrito no subcapítulo 3.6.

Efetuuou-se também a monitorização da temperatura durante as produções realizadas em laboratório e na unidade fabril, com vista a analisar as variações de temperatura ao longo do processo produtivo, verificar se essas variações eram significativas, se influenciavam a temperatura final do produto e se interferiam nos parâmetros de qualidade do produto. Nos ensaios realizados, dever-se-ia ter monitorizado em simultâneo o pH, tendo em conta que este foi o principal parâmetro qualitativo do produto que se pretendeu estudar.

Na tabela 3.1 mencionam-se as matérias-primas utilizadas no fabrico de QM19, bem como a ordem pela qual cada uma delas foi adicionada. A produção em laboratório da amostra de QM19 utilizada nos ensaios referentes ao modelo empírico, foi realizada até ao ponto 6.

Tabela 3.1 - Ordem de adição de matérias-primas no fabrico de QM19.

Ordem	Matéria-prima
1	Água
2	Conservante
3	Base forte
4	Ácido forte 1
5	Tensioativo não iónico
6	Tensioativo aniónico
7	Ácido forte 2
8	Espessante

Nas produções fabris observadas, após terem sido adicionadas as matérias-primas até à ordem 6, foi medido o valor do pH do produto dentro do tanque misturador com a agitação acionada, de maneira a dispersar a espuma que se encontrava na superfície do produto. Segundo a ordem de produção, a agitação deveria ser mínima para evitar a formação de espuma, porém tal não era viável visto que assim não se conseguia obter uma homogeneização eficiente do produto localizado na base do tanque misturador. Portanto, era acionada uma agitação média ao longo do fabrico.

O medidor de pH portátil demorava a estabilizar durante a medição devido à presença de espuma (bolhas de ar) que, por sua vez, dificultava o contacto entre o eléctrodo e o produto semiacabado. Geralmente, o valor do pH obtido no final da homogeneização do produto era superior ao valor máximo de especificação, sendo que se prosseguia com a adição de ácido 2 para o acerto do parâmetro. A adição de ácido 2 foi feita mantendo-se a agitação acionada e com o eléctrodo mergulhado no produto. Por vezes, aquando do acerto com ácido 2, verificou-se a descida do pH para além do limite mínimo de especificação e nessa situação adicionou-se uma base para ajustar o pH. Depois, levou-se uma amostra para o laboratório para se conferir o valor de pH no medidor de pH do laboratório.

De seguida, calculou-se a quantidade de espessante a adicionar, tendo em conta a quantidade do lote e a temperatura ambiente, pelo que na folha de produção constavam as percentagens de espessante a adicionar conforme a temperatura ambiente.

Por fim, após a homogeneização do produto com o espessante incorporado, analisou-se em laboratório uma amostra do lote para o controlo de qualidade do mesmo.

3.4 Métodos analíticos de controlo de qualidade dos produtos

Os procedimentos laboratoriais adotados na determinação dos parâmetros de controlo de qualidade dos produtos são descritos de seguida, conforme as instruções técnicas implementadas na empresa acolhedora.

3.4.1 Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico. Inicialmente, lavou-se com água destilada o eletrodo e o sensor de temperatura e secou-se ambos com papel absorvente. De seguida, introduziu-se o eletrodo e o sensor de temperatura na amostra do produto. Após a estabilização do valor de pH, registou-se o valor indicado no aparelho. Por fim, lavou-se novamente o eletrodo e o sensor de temperatura, secou-se ambos com papel absorvente e introduziu-se o eletrodo numa solução de armazenamento para eletrodos.

Na figura 3.4 se apresenta o medidor de pH utilizado para a análise.



Figura 3.4 - Medição do pH de uma amostra do antisséptico iodado (QM01).

3.4.2 Determinação do pH a 1% (m/m)

O pH a 1% (m/m) foi determinado igualmente pelo método potenciométrico.

Num copo de vidro pesou-se 1 g de amostra e adicionou-se água até perfazer 100 g. Colocou-se uma barra magnética na solução e deixou-se em agitação na placa com agitação magnética até que a solução ficasse homogénea. Lavou-se com água destilada o eletrodo e o sensor de temperatura e secou-se ambos com papel absorvente. Seguidamente, introduziu-se o eletrodo e o sensor de temperatura na amostra diluída. Aguardou-se que o valor de pH estabilizasse e registou-se o valor indicado. Por fim, lavou-se novamente o eletrodo e o sensor de temperatura, secou-se ambos com papel absorvente e introduziu-se o eletrodo numa solução de armazenamento para eletrodos.

3.4.3 Determinação do teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos foi feita por refratometria.

No refratômetro (figura 3.5), colocou-se algumas gotas de amostra sobre a superfície do prisma, até encher completamente o recipiente da amostra. Registrou-se o valor de teor de sólidos em %Brix e removeu-se a amostra do respetivo recipiente com um papel absorvente. Por fim, enxaguou-se o prisma e o recipiente de amostra com água destilada, verificou-se se o valor indicado no mostrador era 0,0 %Brix e limpou-se com um papel absorvente.



Figura 3.5 - Refratómetro.

3.4.4 Determinação da densidade

A densidade foi determinada recorrendo-se ao uso de densímetros, conforme se observa nas figuras 3.6.a e 3.6.b.

Garantiu-se que a amostra a analisar se encontrava a uma temperatura de 20 °C, visto que os densímetros estão calibrados para trabalhar a essa temperatura, tendo-se arrefecido a amostra quando necessário. Seguidamente, transferiu-se a amostra para uma proveta de 250 ml e quando se observou espuma no topo retirou-se a mesma. Nos produtos viscosos analisou-se a densidade no dia seguinte ou após algumas horas, para garantir a saída do ar incorporado. Introduziu-se o densímetro com a gama de leitura adequada à especificação do produto e aguardou-se a estabilização do mesmo. Por fim, fez-se a leitura direta do valor indicado na superfície do líquido. A escala dos densímetros encontra-se graduada em g/cm³ com uma divisão de 0,001 g/cm³.



Figura 3.6 - Medições de densidade, a) do produto QM03; b) do produto QM01.

3.4.5 Determinação da viscosidade

A determinação da viscosidade efetuou-se com um viscosímetro rotativo *Brookfield* (figura 3.7).

Primeiramente, colocou-se a haste (*spindle*) apropriada ao produto a ser analisado no equipamento e depois ligou-se este último. Nas configurações do equipamento, selecionou-se o *spindle* e a velocidade de rotação indicados para o produto a ser analisado (tabela 3.2). Seguidamente, introduziu-se a haste na amostra contida num copo de 500 ml, sem ar e a 20 °C. Ajustou-se a altura do líquido até à marca indicada na haste e ligou-se o motor de rotação. Após a estabilização dos valores, registou-se o valor de viscosidade. Posteriormente, desligou-se o motor de rotação e o equipamento.



Figura 3.7 - Determinação da viscosidade do produto QM01.

Tabela 3.2 - Parâmetros para a determinação da viscosidade dos produtos analisados.

Produto	Spindle	Velocidade (rpm)
Antisséptico à base de iodo	S63	100
Detergente de lavagem de loiça	S61	1,5

3.4.6 Determinação do teor de iodo ativo

O teor mássico de iodo ativo calculou-se por meio de uma titulação.

Pesou-se cerca de 5 g de amostra para um erlenmeyer de 250 ml e registou-se o peso exato de amostra. Adicionou-se 100 ml de água destilada no erlenmeyer e agitou-se bem. De seguida, adicionou-se 7 gotas de ácido acético a 2% (v/v) à solução prévia e agitou-se bem. Adicionou-se 3 gotas de amido a 1% (m/m) e agitou-se bem, sendo que a amostra permaneceu na mesma coloração obtida após ter sido diluída em água (figura 3.8.a). Posteriormente, titulou-se a solução contida no erlenmeyer com tiossulfato de sódio a 0,1 M até que a solução ficasse incolor (figura 3.8.b). Por último, registou-se o volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação e calculou-se o teor mássico de iodo ativo através da seguinte equação:

$$\%(\text{m/m}) \text{ iodo ativo} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1,269}{m_{\text{amostra}}} \quad (3.1)$$

sendo $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ o volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação, expresso em mililitros, e m_{amostra} a massa da amostra, expressa em gramas. [12]

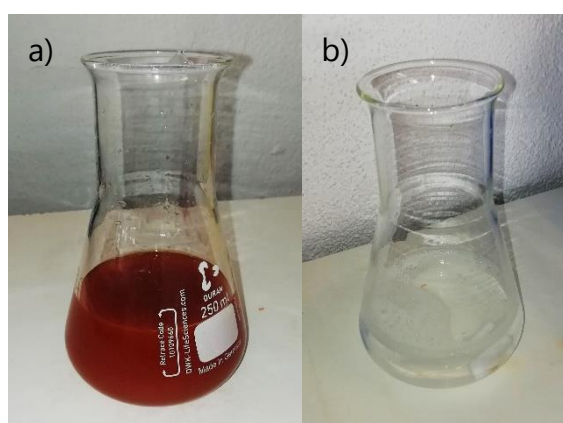
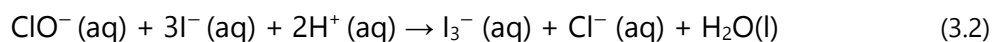


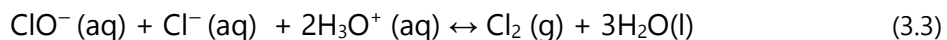
Figura 3.8 - Resultados da titulação do QM01, a) amostra antes da titulação; b) amostra no final da titulação.

3.4.7 Determinação do teor de cloro ativo

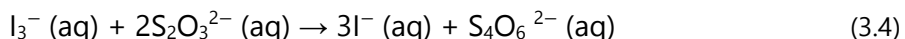
A quantificação do teor de cloro ativo tem como princípio uma titulação potenciométrica redox, em meio ácido, com tiossulfato de sódio 0,1 M, utilizando o iodeto de potássio como indicador. Na primeira reação de oxidação-redução dá-se a oxidação do iodeto a triiodeto pelo hipoclorito de sódio, de acordo com a equação seguinte:



Em meio ácido, após a adição de ácido sulfúrico, dá-se a formação do gás Cl_2 , conforme a seguinte equação:



Na segunda reação redox ocorre a redução do triiodeto a iodeto pelo tiossulfato de sódio:



Esta análise iniciou-se com a pesagem de cerca de 0,5 g de uma amostra de produto para um erlenmeyer de 250 ml e registou-se o peso exato de amostra. Adicionou-se 150 ml de água destilada no erlenmeyer e agitou-se bem. De seguida, adicionou-se à solução prévia 10 g de iodeto de potássio a 10% (m/v), agitou-se bem e a solução adquiriu uma coloração amarela ou laranja, sendo que o tom adquirido dependeu do teor de cloro em solução (figura 3.9.a). Adicionou-se 5 ml de ácido sulfúrico 1 M e agitou-se bem, tendo a solução adquirido uma coloração vermelhada (figura 3.9.b). Seguidamente, titulou-se a solução contida no erlenmeyer com tiossulfato de sódio a 0,1 M até que a solução ficasse incolor (figura 3.9.c). Por fim, registou-se o volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação e calculou-se o teor mássico de cloro ativo conforme a equação (3.5):

$$\%(\text{m/m}) \text{ cloro ativo} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 0,35453}{m_{\text{amostra}}} \quad (3.5)$$

sendo $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ o volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação, expresso em mililitros, e m_{amostra} a massa da amostra, expressa em gramas. ^[13]

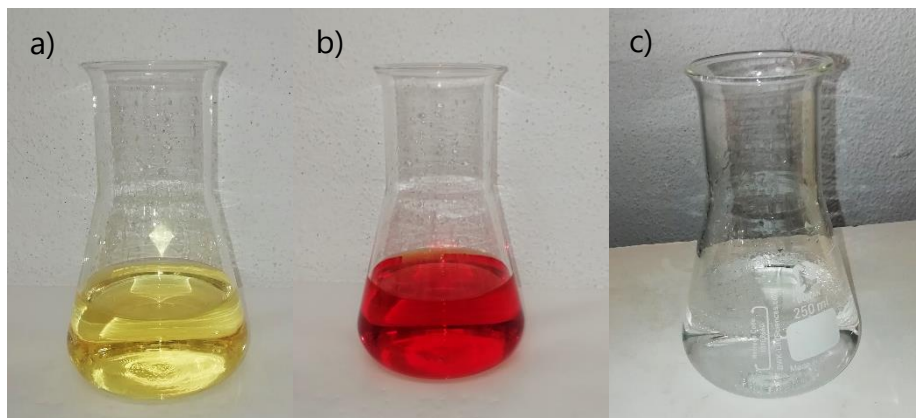


Figura 3.9 - Resultados da titulação do QM03, a) amostra após adição de iodeto de potássio 10% (m/v); b) amostra após adição de ácido sulfúrico a 1 M; c) amostra no fim da titulação.

3.4.7.1 Validação do método

Os resultados da validação de métodos podem ser utilizados para avaliar a qualidade, fiabilidade e consistência dos resultados analíticos, o que constitui uma parte integrante de qualquer boa prática analítica. ^[14]

A validação de métodos internos de ensaio envolve o estudo e conhecimento de certos parâmetros, tais como, a gama de trabalho, a linearidade, os limiares analíticos (deteção e quantificação), a sensibilidade, a precisão e a exatidão. ^[14, 15]

A validação do método de determinação do teor de cloro ativo fez-se recorrendo ao estudo da precisão do método, tendo-se determinado os parâmetros de repetibilidade.

A repetibilidade representa a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas, isto é, refere-se a ensaios realizados sobre uma mesma amostra, pelo mesmo analista, no mesmo laboratório, com o mesmo equipamento e mesmo tipo de reagentes e em curtos intervalos de tempo. ^[15]

A repetibilidade do método em questão foi determinada através da realização de 10 medições do teor de cloro de uma amostra do desinfetante clorado (QM03), nas mesmas condições experimentais. Seguidamente, determinou-se o limite de repetibilidade (r), valor abaixo do qual se deve situar a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio (X_i, X_{i-1}) e o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r), que corresponde ao quociente entre o desvio-padrão de repetibilidade (S_{ri}) e a média dos resultados.

O limite de repetibilidade (r) apresenta um desvio padrão associado de $t\sqrt{n}$ e pode ser calculado através da fórmula apresentada na equação (3.6): ^[15]

$$r = t \times \sqrt{n} \times S_{ri} \quad (3.6)$$

Avaliou-se também a influência da preparação dos reagentes necessários para as análises do teor de cloro ativo, realizada por diferentes analistas, no intuito de conferir maior fiabilidade nas soluções preparadas e de avaliar se esta alteração poderia se refletir numa possível causa de erro de medição. Neste âmbito, efetuou-se medições de cloro de uma amostra de QM03, nas quais duas delas foram realizadas com reagentes preparados pela responsável de laboratório (preparadas no primeiro trimestre de 2023) e as outras duas foram efetuadas com reagentes preparados pela nova analista.

3.5 Métodos estatísticos

3.5.1 Verificação da normalidade dos dados

Realizou-se o estudo da normalidade dos dados obtidos nos parâmetros de controlo do produto QM01 (pH, pH a 1%, teor de sólidos, densidade, viscosidade e teor de iodo) e nos resultados de teor de cloro do produto QM03. Relativamente ao produto QM01, os testes de normalidade foram executados como um pré-requisito da elaboração das cartas de controlo para cada parâmetro de controlo de

qualidade do produto. Em relação ao produto QM03, fez-se a normalidade dos dados como pré-requisito da aplicação da análise ANOVA aos processos produtivos do produto analisados.

No intuito de averiguar se os dados relativos ao produto QM01 seguem uma distribuição normal, recorreu-se ao programa *Minitab Statistical* e aplicaram-se dois testes de normalidade, o teste de Anderson-Darling e o teste de Ryan-Joiner. No menu do programa, para cada um dos parâmetros de qualidade, selecionou-se *Stat > Basic Statistics > Normality Test*, de seguida selecionou-se a variável, ou seja, os dados do parâmetro de qualidade, e selecionou-se o teste de normalidade (Anderson-Darling ou Ryan-Joiner).^[16]

O teste de Anderson-Darling é um teste estatístico que compara a função de distribuição acumulada empírica dos dados de uma determinada amostra com a distribuição esperada se os dados forem normais. Este teste considera como hipótese nula que os dados são normalmente distribuídos e como hipótese alternativa, os dados não seguem uma distribuição normal. Se o nível de significância (*p-value*) for pequeno ($p \leq 0,05$), a hipótese nula é rejeitada e conclui-se que os dados analisados não seguem uma distribuição normal.^[17]

O teste de Ryan-Joiner é semelhante ao teste de Shapiro-Wilk e avalia a normalidade através do cálculo da correlação entre os dados e as contagens normais dos mesmos. Se o coeficiente de correlação estiver próximo de 1, a população tende a ser normal. Esta estatística avalia a força dessa correlação, caso o *p-value* seja menor do que o valor crítico adequado deve-se rejeitar a hipótese nula.^[17]

A eficiência dos testes de normalidade é influenciada pelo tamanho amostral. Em amostras pequenas (entre 4 e 30 unidades), há inflação do erro tipo I, sendo recomendados os testes de Shapiro-Wilk e Shapiro-Francia (maior especificidade) ou o teste de Ryan-Joiner, visto que estes são eficientes em detetar desvios de normalidade em conjuntos de dados com menos observações. Para cada um dos processos de fabrico de QM03 analisados, realizou-se um total de sete medições do teor de cloro, pelo que se aplicou o teste de normalidade de Ryan-Joiner para averiguar o pressuposto da normalidade dos dados.^[18]

O gráfico de probabilidade cria uma função de distribuição acumulada estimada a partir de uma amostra, representando graficamente a probabilidade acumulada estimada para cada valor observado. Este permite visualizar se os dados se ajustam bem à distribuição normal.^[17]

3.5.2 Construção de cartas de controlo e análise da capacidade do processo

A fim de se realizar um estudo estatístico do processo produtivo do produto QM01, implementou-se cartas de controlo para cada parâmetro de controlo de qualidade do produto, nomeadamente, pH, pH a 1% (m/m), teor de sólidos, densidade, viscosidade e teor de iodo.

Os dados utilizados na construção das cartas de controlo foram recolhidos entre o ano de 2023 e o primeiro trimestre de 2024.

Os limites de controlo das cartas de observações individuais e de amplitudes móveis (cartas X – MR) foram calculados através das equações (3.7) e (3.8), respetivamente. Determinou-se os limites superiores de controlo, LSC_X e LSC_{MR} , as linhas centrais, LC_X e LC_{MR} , e os limites inferiores de controlo, LIC_X e LIC_{MR} , respetivamente para a carta de observações individuais e para a carta de amplitudes móveis de cada parâmetro. [8]

$$\text{Carta X: } \begin{cases} LSC_X = \bar{X} + 3 \frac{\overline{MR}}{d_2} \\ LC_X = \bar{X} \\ LIC_X = \bar{X} - 3 \frac{\overline{MR}}{d_2} \end{cases} \quad (3.7)$$

$$\text{Carta MR: } \begin{cases} LSC_{MR} = D_4 \overline{MR} \\ LC_{MR} = \overline{MR} \\ LIC_{MR} = D_3 \overline{MR} \end{cases} \quad (3.8)$$

nas quais \bar{X} representa o valor médio das observações individuais e \overline{MR} é o valor médio das amplitudes móveis. Por sua vez, a amplitude móvel é a diferença entre duas observações consecutivas ($MR_i = X_i - X_{i-1}$). [8]

Após se conferir o pressuposto da normalidade dos dados e se confirmar que o processo se encontrava sob controlo estatístico, determinou-se os estimadores dos parâmetros do processo através das equações (3.9) e (3.10): [8]

$$\hat{\mu} = \bar{X} \quad (3.9)$$

$$\hat{\sigma} = \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad (3.10)$$

Determinou-se os índices de capacidade do processo recorrendo às equações (2.2), (2.3) e (2.4) apresentadas no capítulo 2, tendo em conta que as características do processo apresentavam uma especificação bilateral.

3.5.3 Análises estatísticas

Recorreu-se à análise de covariância (ANCOVA) com a incorporação de uma regressão polinomial, no intuito de averiguar a influência das alterações ao processo produtivo do QM03 no teor de cloro do produto, considerando o tempo (mês) em que foi feita a determinação do teor de cloro. Neste contexto, a análise de covariância permitiu apurar se os efeitos do tipo de processo, do tempo em se realizou e análise do teor de cloro, bem como outros termos do modelo de regressão, foram significativos no teor de cloro observado.

No entanto, primeiramente foram testados outros modelos de análise, uma análise de variância (ANOVA) com um fator e uma análise de covariância com integração de uma regressão linear. Realizou-

se a verificação dos pressupostos da análise de variância e a adequação do modelo aos dados, para cada um dos três modelos de análise, nomeadamente, ANOVA, ANCOVA com regressão linear e ANCOVA com regressão polinomial.

3.5.3.1 Verificação dos pressupostos da análise de variância

A análise de variância (ANOVA) requer a verificação de certos pressupostos, designadamente, as observações são normalmente distribuídas e os erros são normal e independentemente distribuídos com média zero e variância constante. Nesse sentido, fez-se a análise de resíduos e averiguou-se a normalidade dos dados, de forma a garantir a validade dos resultados e a adequação do modelo de análise.

Tendo em conta que a análise de covariância deriva da análise da variância com a integração de uma regressão, os pressupostos da ANOVA se aplicam à ANCOVA.

A análise de resíduos foi realizada por meio do programa *Minitab Statistical*. Para o modelo da ANOVA de um fator, no menu do programa selecionou-se *Stat > ANOVA > One-way*, inseriu-se a resposta (teor de cloro) e o fator (tipo de processo) e depois, na opção *Graphs* selecionou-se os gráficos de resíduos (*Residual plots*).^[16]

Os modelos de análise de covariância foram gerados pelo procedimento dos modelos lineares gerais do *Minitab*, de forma a incorporar a covariável tempo, combinando a ANCOVA com a respetiva análise de regressão.

No menu do programa selecionou-se *Stat > ANOVA > General Linear Model > Fit General Linear Model* e, de seguida, inseriu-se as variáveis de resposta (teor de cloro), o fator (tipo de processo) e a covariável (tempo) e na opção *Model* inseriu-se os termos do modelo. No modelo ANCOVA com regressão linear foram adicionados como termos o fator (processo), a covariável (tempo), e no modelo ANCOVA com regressão polinomial, para além do fator e da covariável, foram também adicionados o termo quadrático da covariável (tempo \times tempo) e a interação entre o fator e a covariável (tempo \times processo). Depois, para cada um dos modelos selecionou-se os gráficos de resíduos na opção *Graphs*.^[16]

Verificou-se simultaneamente a adequação de cada um dos modelos de análise aos dados observados, através da comparação dos valores do parâmetro de qualidade de ajuste R^2 obtidos em cada um dos modelos. O valor de R^2 foi obtido nos resultados da execução de cada modelo de análise no *Minitab*. O R^2 representa a percentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo, pelo que quanto maior for R^2 , melhor o modelo se ajusta aos dados. O valor de R^2 está compreendido entre 0 e 100%.^[17, 16]

3.5.3.2 ANCOVA

Após estarem validados os pressupostos da análise de variância, realizou-se a ANCOVA com incorporação de uma regressão polinomial quadrática. Nesta análise de covariância de um fator com três

níveis, considerando um nível de confiança de 95%, o fator se refere ao tipo de processo, os níveis correspondem aos processos convencional, modificado 1 e modificado 2, a resposta equivale ao teor de cloro e a covariável corresponde ao tempo (mês) em que se realizou a análise de cloro.

Os modelos de análise de covariância foram gerados pelo procedimento dos modelos lineares gerais do *Minitab*, conforme foi descrito no ponto anterior (3.5.3.1).

De forma a determinar se as médias dos diferentes tipos de processo eram estatisticamente significativas, comparou-se o *p-value* com o nível de significância (5%) a fim de avaliar a hipótese nula. A hipótese nula postula que as médias dos níveis do fator (neste caso, o tipo de processos) são todas iguais e a hipótese alternativa postula que pelo menos uma das médias entre os níveis do fator é diferente. Quando o *p-value* é superior ao nível de significância, não se rejeita a hipótese nula de que as médias dos níveis do fator são todas iguais. Se o *p-value* for menor ou igual ao nível de significância, rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que as existem diferenças estatisticamente significativas entre pelo menos uma das médias. ^[17]

Quanto à covariável, a hipótese nula afirma que a covariável não tem efeito significativo na resposta, ou seja, o coeficiente da covariável é igual a zero, sendo que, se o *p-value* for inferior ao nível de significância rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que a covariável tem um efeito significativo na resposta. ^[17]

Relativamente à interação entre o fator e a covariável, a hipótese nula afirma que a interação entre o fator e a covariável é inexistente e a hipótese alternativa postula que essa interação é significativa. Se o *p-value* da interação for menor que o nível de significância (5%) rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que a relação entre a covariável e a resposta se altera entre os diferentes níveis do fator. ^[17]

Em relação ao termo quadrático da covariável (Tempo×Tempo), a hipótese nula afirma que o efeito quadrático da covariável na resposta não é significativo e a hipótese alternativa postula que esse efeito quadrático é significativo. Se o *p-value* for maior que 0,05 aceita-se a hipótese nula e conclui-se que a relação entre a covariável e a resposta mais adequada poderá ser a linear. ^[17]

3.6 Construção de um modelo empírico

Pretendeu-se construir um modelo empírico para a correção do pH do produto QM19, um detergente líquido para a lavagem manual de loiça, no intuito de minimizar o tempo despendido no acerto manual do parâmetro.

Procedeu-se com o estudo da estabilidade do pH do detergente de maneira a definir um valor de pH ideal para o acerto do parâmetro (pH alvo). Realizou-se a reanálise do pH de lotes produzidos a um certo tempo, cujas amostras se encontravam no armazém de amostras de produtos da empresa.

No que concerne ao modelo empírico, primeiramente fez-se a recolha de dados das duas variáveis em causa, designadamente a quantidade de ácido 2 (ácido de acerto) e o pH, mediante a realização de dois ensaios laboratoriais em amostras de QM19 inicialmente alcalinas e sem qualquer correção de

pH. Uma das amostras foi preparada em laboratório (amostra A1) e a outra proveio de um lote de QM19 produzido em fábrica (amostra A3). Em cada uma das amostras foram adicionados pequenos incrementos de ácido 2, e registou-se esses acréscimos bem como os respetivos valores de pH e de temperatura. No total foi adicionado 3,50 g de ácido 2 na amostra A1 e 4,00 g na amostra A3.

Realizou-se a produção de 2 kg de QM19 em laboratório de acordo com a respetiva ordem de produção. Uma parte do produto fabricado em laboratório (amostra A1, 930 g) foi utilizada para o ensaio da evolução do pH em função da adição de ácido 2 e a segunda parte (amostra A2, com 1070 g) foi empregue para validar o modelo empírico.

Recorreu-se ao programa *TableCurve 2D* para obter a curva de ajuste mais adequada aos dados experimentais. Tendo em conta o objetivo pretendido, determinar a quantidade de ácido a adicionar ao produto em função do pH inicial do mesmo, os valores de abcissa foram representados pelo pH enquanto os valores de ordenada foram representados pela massa de ácido 2. ^[19]

Com base nos valores previstos pelas curvas de ajuste de massa de ácido 2, estabeleceu-se um valor de pH inicial de 12,00, a partir do qual se calculou as percentagens em massa de ácido 2 necessárias para o acerto do pH até ao valor alvo de 6,30 e representou-se graficamente as respetivas percentagens em função do pH.

De seguida, tentou-se validar o modelo, pelo que o modelo foi testado não só na amostra A2, mas também num lote de QM19 produzido em fábrica.

Face ao incumprimento do modelo empírico na correção do pH de um lote de QM19, efetuou-se uma análise de causa-efeito a fim de averiguar as possíveis causas dessa inadequação.

Página intencionalmente deixada em branco

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Seleção dos produtos alvo

Na tabela 4.1 e na figura 4.1 estão mencionadas as classificações dos produtos quanto à complexidade do processo de fabrico, bem como os critérios que auxiliaram nessa categorização.

Tabela 4.1 - Classificação dos produtos de acordo com o grau de complexidade de fabrico.

Produtos	Nº de matérias-primas	Processo requer cuidados especiais	Processo requer possíveis acertos	Nível de complexidade
QM01	9	SIM	SIM	Complexo
QM02	7	NÃO	NÃO	Simple
QM03	7	SIM	NÃO	Simple
QM04	11	NÃO	SIM	Complexo
QM05	12	NÃO	SIM	Complexo
QM06	9	NÃO	SIM	Simple
QM07	11	NÃO	SIM	Simple
QM08	10	NÃO	SIM	Simple
QM09	7	NÃO	SIM	Simple
QM10	12	NÃO	SIM	Simple
QM11	9	NÃO	SIM	Simple
QM12	8	NÃO	SIM	Simple
QM13	6	SIM	NÃO	Complexo
QM14	9	NÃO	NÃO	Simple
QM15	12	NÃO	NÃO	Complexo
QM16	10	NÃO	SIM	Simple
QM17	10	NÃO	SIM	Simple
QM18	10	NÃO	SIM	Simple

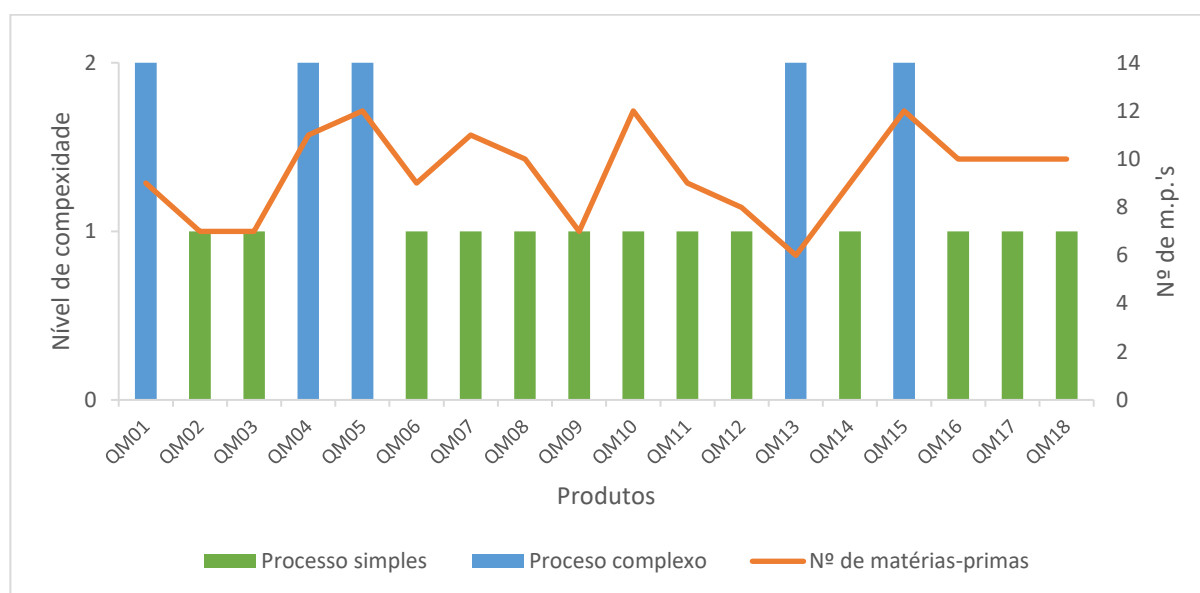


Figura 4.1 - Gráfico com a classificação dos produtos segundo o grau de complexidade de fabrico.

Da análise do gráfico da figura 4.1, verificou-se que os produtos com processos de fabrico complexo (QM01, QM04, QM05, QM13 e o QM15), na sua maioria, requerem um elevado número de matérias-primas. Após a realização de *brainstorming* com os responsáveis da qualidade e da produção foi escolhido como produto-alvo o QM01, visto que este produto tanto requer uma especial atenção no seu processo de fabrico, bem como foi alvo de acertos num dos seus parâmetros em produções antecedentes.

Perante os registos do controlo de qualidade, analisou-se o historial de produtos com parâmetros não conformes que foram sujeitos a acertos, das produções realizadas na empresa acolhedora em 2022. Os parâmetros de controlo não conformes detetados foram o pH e a viscosidade.

Os dados utilizados para construir os diagramas de Pareto encontram-se no anexo I.

Na figura 4.2 apresenta-se o diagrama de Pareto referente ao número de lotes não conformes que foram sujeitos a acerto, relativamente aos produtos com mais de dois lotes nestas condições. A análise do diagrama permitiu distinguir 3 classes de produtos, consoante a sua relevância na ocorrência de não conformidades. Verificou-se que na classe A, 30% das causas originaram apenas 48% das não conformidades; na classe B, 40% das causas originaram cerca de 36% das não conformidades; na classe C, 30% das causas originaram cerca de 16% das não conformidades, pelo que não se verificou a distribuição de Pareto.

O gráfico da figura 4.2 indicou que os produtos QM19, QM06 e QM18 apresentaram uma maior ocorrência de lotes não conformes, o que correspondeu a cerca de 48% da quantidade total de lotes não conformes.

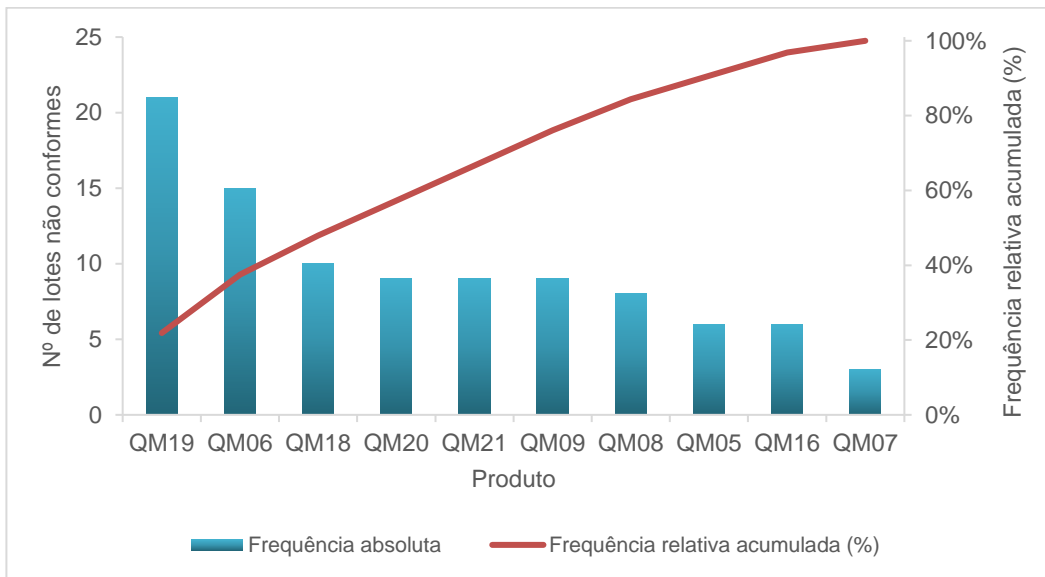


Figura 4.2 - Diagrama de Pareto do número de lotes não conformes que foram sujeitos a acerto.

Na figura 4.3 apresenta-se o diagrama de Pareto referente ao número total de lotes produzidos para cada um dos produtos indicados no diagrama de Pareto da figura 4.2, pelo que estes dois diagramas se complementam. Constatou-se que os produtos QM19, QM18 e QM09 apresentaram um maior número de produções, contabilizando cerca de 46% dos lotes produzidos desta seleção de produtos.

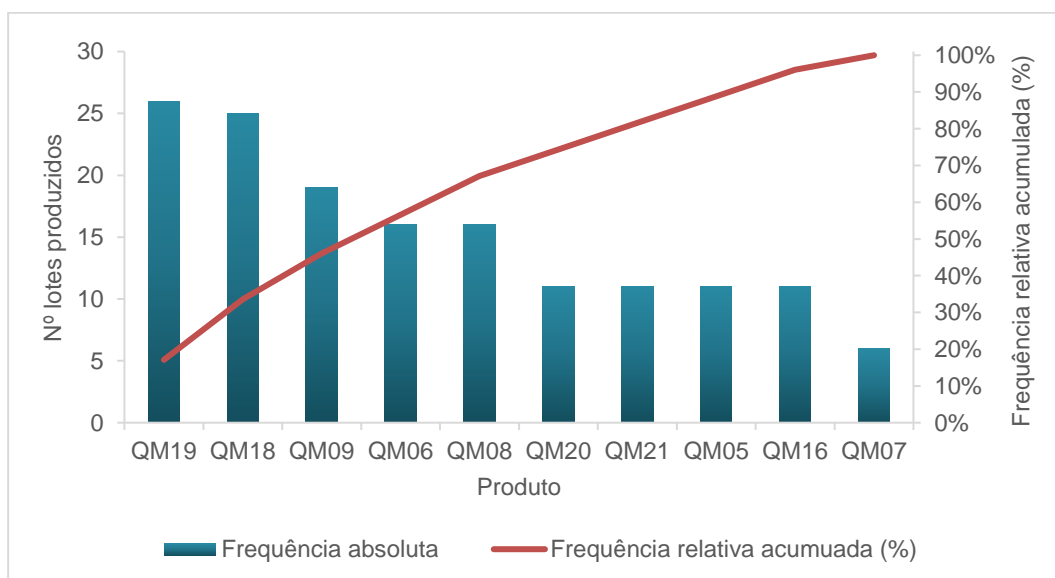


Figura 4.3 - Diagrama de Pareto referente ao número total de lotes dos produtos com lotes não conformes corrigidos.

A análise de ambos os diagramas de Pareto das figuras 4.2 e 4.3 permitiu averiguar que o produto QM19 apresentou o maior número de lotes não conformes com parâmetros sujeitos a acerto, bem

como a maior quantidade de lotes produzidos no período considerado (dos quais 81% foram não conformes) e por esses motivos este foi o produto-alvo selecionado nesta categoria.

Na categoria de produtos mais produzidos, contabilizou-se as principais produções em 2022, nomeadamente os 15 produtos mais produzidos.

Na figura 4.4 apresenta-se o diagrama de Pareto referente ao número de lotes dos 15 produtos mais produzidos.

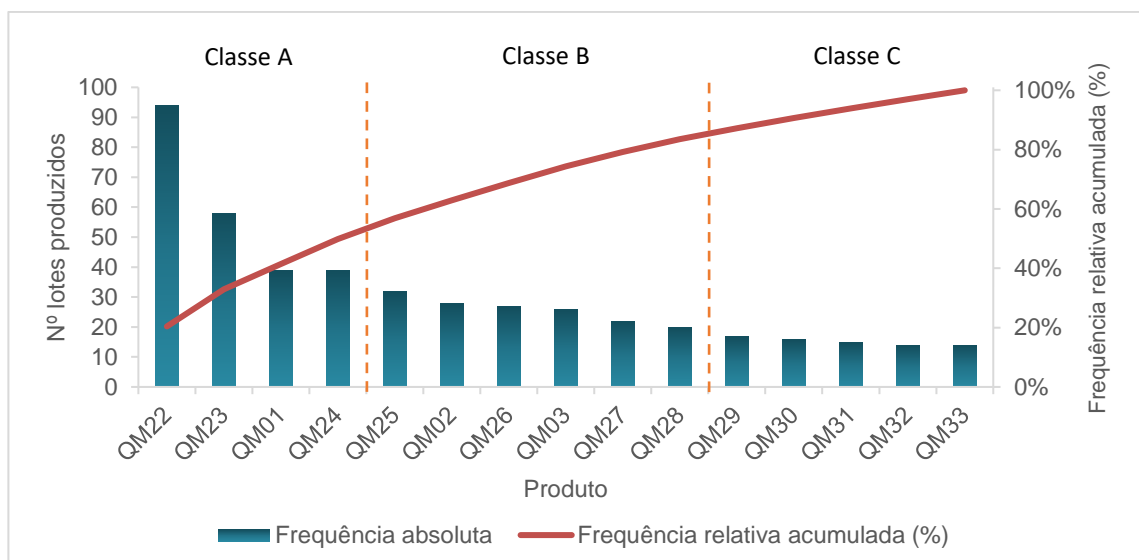


Figura 4.4 - Diagrama de Pareto referente ao número de lotes dos 15 produtos mais produzidos.

Perante a análise do diagrama da figura 17, diferenciou-se 3 classes dos tipos de produtos, nomeadamente a classe A, na qual 27% dos tipos de produtos originaram cerca de 50% das produções; a classe B, na qual 40% dos tipos de produtos originaram cerca de 34% das produções; e a classe C, na qual 33% dos tipos de produtos originaram cerca de 16% das produções.

Na classe A, classe de produtos com grande relevância, o produto QM01 foi escolhido como produto-alvo na categoria dos produtos mais complexos, porém os restantes produtos já têm vindo a ser otimizados ao longo dos anos pela empresa e por isso não têm um grande interesse de estudo.

Na classe B, classe de produtos com relevância média, selecionou-se o QM03 como produto alvo, devido ao interesse por parte da empresa no estudo de uma variável com a possibilidade de ser otimizada. Por outro lado, os restantes produtos desta classe, com um maior número de produções que o QM03, foram descartados visto que também já tem vindo a ser otimizados ao longo dos anos.

Recapitulando, os produtos selecionados como objeto de estudo para otimização do seu processo produtivo foram o QM01, o QM03 e o QM19, pelo que o primeiro é um antisséptico à base de iodo, o segundo é um desinfetante à base de cloro e o terceiro é um detergente de lavagem de loiça manual.

4.2 Produto QM01

4.2.1 Otimização do processo produtivo

No intuito de otimizar o processo de produção do produto QM01 foi averiguado o tempo despendido nas principais etapas do processo de fabrico e verificou-se as condições de dissolução do espessante E2 em água quente.

Na tabela 4.2 estão mencionados os tempos de ciclo das etapas de pesagem de matérias-primas e das dissoluções dos espessantes E1 e E2, dos lotes cujas produções foram analisadas.

Tabela 4.2 - Registos dos tempos de ciclo do processo de fabrico.

Lote	Quantidade produzida (kg)	Tempos de ciclo (horas:minutos)			Tempo de produção
		Pesagem de matérias-primas	Dissolução do espessante E1	Dissolução do espessante E2	
L01	1260	-	01:05	00:55	01:42
L02	990	00:13	01:43	01:15	02:25
L03	1000	00:18	01:26	01:32	02:10
L04	1890	-	-	01:18	02:30
L05	780	00:17	01:38	01:34	-
L06	1260	-	-	01:40	-
L07	1260	-	-	01:10	-
L08	1260	-	-	01:00	-
L09	1020	00:20	-	01:05	-
L10	1260	-	-	00:50	-
L11	1520	-	-	01:00	-
L12	780	-	-	00:53	-
L13	840	-	-	01:07	-
L14	1050	-	-	01:00	-
Tempo médio		00:17	01:30	00:57*	02:11
Desvio-padrão		00:03	00:12	00:05*	00:21

* Valores de tempo médio e desvio-padrão calculados com as produções dos lotes L01 e L07 ao L14.

A etapa de pesagens teve uma duração média de 17 minutos (± 3 minutos), contabilizando o tempo de recolha dos contentores IBC e dos bidões que continham as matérias-primas até o momento em que estes foram guardados. Neste registo não foi tido em conta o tempo de pesagem das águas fria e quente necessárias.

Notificou-se que os tempos de pesagem não dependem da escala de produção, isto é, da quantidade total produzida, contudo dependem da ocorrência de eventuais interrupções, tais como arrumação de paletes, a receção de novas matérias-primas ou de encomendas.

A duração da etapa de pesagens não influenciou o processo produtivo. Em cada uma das produções acompanhadas, observou-se que as pesagens das matérias-primas foram precisas e exatas, e tendo em conta que as balanças onde são realizadas as pesagens são verificadas anualmente constatou-se que esta etapa não foi um fator de variabilidade no processo.

A dissolução do agente espessante E1 em água fria teve uma duração média de 1 hora e meia (± 12 minutos). Por norma, a solução permaneceu em agitação até ser finalizada a preparação da solução aquosa com o espessante E2, assegurando assim uma boa dissolução do pó. Portanto, os tempos registados na tabela 4.2 correspondem ao tempo em que a solução permaneceu em agitação, podendo esta já ter atingido a consistência necessária nesse entretanto.

Dos quatro valores registados de tempo de dissolução do espessante E1 (tabela 4.2), verificou-se que o lote de maior quantidade (L01) teve um menor tempo de dissolução, seguindo-se o segundo lote de maior quantidade (L03) com o segundo menor tempo. Os outros dois lotes de menor escala (L02 e L05) foram os que registaram um maior tempo de dissolução, certamente porque essas produções se iniciaram primeiramente com a dissolução do E1, seguida da dissolução do E2, pelo que o tempo total registado contabilizou o tempo de preparação de espessante E2.

Assumiu-se que os quatro tempos registados para a etapa de preparação do espessante E1 foram representativos, visto que cada um foi referente a uma escala de produção diferente.

Relativamente aos registos dos tempos de dissolução do E2 em água quente mencionados na tabela 4.2, os valores registados nas produções dos lotes L02 ao L06 correspondem ao tempo em que as soluções permaneceram em agitação, ou seja, durante o aquecimento e o arrefecimento da solução, cujo valor médio foi cerca de 1 hora e meia (± 10 minutos). Quanto às produções dos lotes L01 e L07 ao L14, os valores mencionados correspondem apenas ao tempo em que a solução esteve em aquecimento, após o qual a solução se encontrava dissolvida, cujo valor médio foi de 57 ± 5 minutos. Os lotes que registaram um maior tempo de agitação, durante o aquecimento e o arrefecimento da solução de E2, foram o L03, L05 e o L06, pelo que a solução do lote L03 permaneceu em agitação até ser adicionado à mistura do produto. Constatou-se que a escala de produção não influenciou o tempo de dissolução do espessante E2 em água.

O tempo de produção referido na tabela 4.2 foi contabilizado desde a pesagem das matérias-primas até à conclusão da produção do lote no tanque misturador, cuja duração média foi de 2 horas e 11 minutos (± 21 minutos).

No esquema da figura 4.5 apresentam-se os tempos médios das etapas do processo observadas. A etapa de dissolução do espessante E1 foi a que registou um maior tempo médio, entre as etapas de concessão do produto. Na etapa de embalamento, o tempo registado corresponde ao lote L04, para o qual foi feita a etiquetagem, enchimento e colocação de tampas de 189 jerricãs de 10 L.

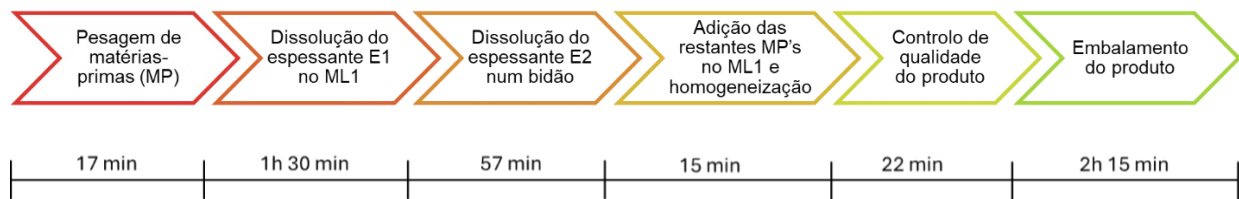


Figura 4.5 - Esquema dos tempos médios das principais etapas de produção do QM01.

Na tabela 4.3 estão mencionados os valores de temperatura registados ao longo da preparação da solução aquosa de E2, referentes às produções dos 14 lotes analisados.

Tabela 4.3 - Valores de temperatura registados ao longo da preparação da solução aquosa do espessante E2.

Lote	Temperatura da solução em função do tempo decorrido após início do aquecimento (horas:minutos) e temperatura ambiente	T inicial (°C)	T inicial média (°C)	T final (°C)	T final média (°C)
L01	T(00:00) = 45°C; T(00:55) = 61°C;	45		61	
L02	T(00:00) = 42°C; T(01:15) = 50°C;	42		50	
L03	T(00:00) = 48°C; T(01:32) = 65°C;	48		65	
L04	T(00:00) = 42°C; T(00:33) = 45°C; T(00:53) = 52°C; T(01:13) = 51°C	42	44 ± 3	51	58 ± 6
L05	T(00:00) = 43°C; T(00:55) = 50°C; T(01:15) = 53°C; T(01:34) = 59°C	43		59	
L06	T(00:20) = 47°C; T(01:20) = 59°C; T(01:40) = 60°C	-		60	
L07	T(00:20) = 51°C; T(01:10) = 65°C; T _{ambiente} = 21°C	-		65	
L08	T(00:05) = 57°C; T(00:35) = 69°C; T _{ambiente} = 29°C	-		69	
L09	T(00:00) = 50°C; T(00:30) = 54°C; T(01:05) = 62°C; T _{ambiente} = 24°C	50		62	
L10	T(00:00) = 54°C; T(00:30) = 56°C; T(00:50) = 60°C; T _{ambiente} = 26°C	54	52 ± 2	60	64 ± 4
L11	T(00:00) = 53°C; T(00:40) = 62°C; T(01:00) = 64°C	53		64	
L12	T(00:23) = 65°C; T(01:04) = 66°C; T _{ambiente} = 27°C	-		66	
L13	T(00:30) = 43°C; T(01:02) = 56°C; T _{ambiente} = 19°C	-		56	
L14	T(00:10) = 57°C; T(00:45) = 64°C; T(01:00) = 67°C; T _{ambiente} = 20°C	-		67	
Temperatura média global		47		61	
Desvio-padrão global		5		6	

Segundo as instruções de fabrico, o ideal seria a solução de E2 atingir uma temperatura cerca de 85 °C e de seguida permanecer 30 minutos em aquecimento nessa temperatura. No entanto, perante os valores de temperatura registados ao longo do processo de dissolução das produções analisadas (tabela 4.3), constatou-se que a temperatura da solução não atingiu os 85 °C. A temperatura final média das soluções foi de 61 ± 6 °C, sendo que nas produções de primavera a temperatura média final foi de 58 ± 6 °C e nas produções de verão foi de 64 ± 4 °C.

Tendo em conta que as medições de temperatura foram efetuadas na solução situada no topo do bidão, com um termómetro analógico, a temperatura da solução situada na base do bidão era provavelmente mais elevada, visto que esta estava mais perto do fogão. Na produção do lote L07 verificou-se que a solução queimou na base do bidão. Nos lotes seguintes, tendo em consideração que a temperatura ambiente era mais favorável, procurou-se aplicar uma intensidade média de fogo.

As condições do meio ambiente influenciaram a preparação do espessante E2, em particular, a presença de correntes de ar consideráveis e as baixas temperaturas foram desfavoráveis para este processo, resultando em perdas de calor durante o aquecimento da solução e em gastos de energia. Os lotes L01 ao L06 foram produzidos na primavera, onde se verificou um clima mais ameno, com dias de vento moderado, os lotes L07 ao L13 foram produzidos no verão, portanto num clima quente e mais favorável. O lote L14 foi produzido no início do outono, altura em que vigorava um clima quente e favorável.

Mediante a preparação do espessante E2 em laboratório numa concentração superior à da formulação, tal como sucedeu na maioria das produções, a solução permaneceu 53 minutos em aquecimento gradual desde 32,5 a 82 °C. Portanto, o tempo de preparação do espessante E2 obtido em laboratório foi semelhante ao tempo médio registado em fábrica (57 minutos), demonstrando-se assim que o facto de não se conseguir atingir uma temperatura de solução de 85 °C, requer um tempo de dissolução superior ao estipulado nas instruções de fabrico (30 minutos).

Averiguou-se por centrifugação de uma amostra de um lote de QM01, que o produto final não continha nenhum sólido, cujo resultado se demonstra na figura 4.6.a. Todavia, perante a análise de controlo de qualidade de uma amostra dos lotes L12 e L13, constatou-se a presença de grumos nas amostras, conforme se observa na figura 4.6.b.

Os eventuais grumos presentes no produto tiveram como causa a dissolução ineficiente de um ou de ambos os espessantes. Contudo, quando o produto era submetido novamente a agitação, seja no tanque de mistura ou por exemplo durante o transporte do produto, os grumos formados inesperadamente se dissolviam.

Em síntese, as condições ótimas de dissolução do espessante E2 em água, designadamente o tempo de agitação e a temperatura da solução, dependem da intensidade do lume durante o aquecimento e da presença de correntes de ar significativas. A temperatura da solução não atingiu o valor estabelecido de cerca 85 °C, em nenhuma das produções, razão pela qual o tempo de agitação foi sempre superior a 30 minutos. Assim, atesta-se que o tempo da dissolução deverá ser o suficiente, de modo a garantir a concretização da dissolução para as concentrações reais preparadas em cada fabrico.

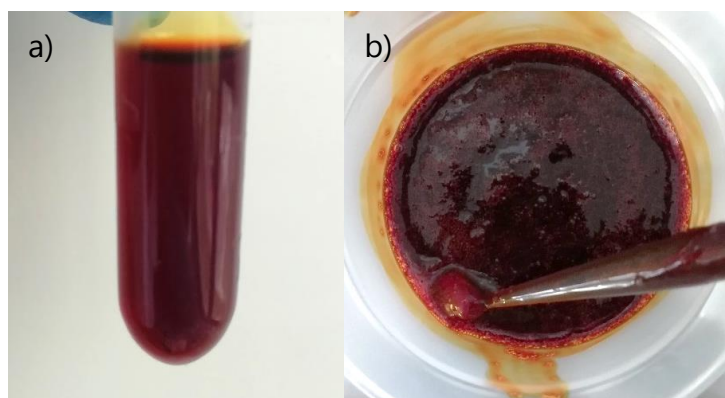


Figura 4.6 - a) Resultados da centrifugação de uma amostra de um lote de QM01; b) Amostra do lote L12 de QM01 com um grumo.

4.2.2 Controlo estatístico do processo

Realizou-se um estudo estatístico do processo produtivo do QM01, o qual engloba todos os parâmetros de controlo de qualidade do produto com a finalidade de averiguar o comportamento estatístico da produção e assim avaliar quais os principais fatores influenciam a estabilidade do processo.

Neste contexto, testificou-se a normalidade dos dados, construiu-se cartas de controlo de observações individuais e de amplitudes móveis (cartas do tipo X – MR) para os parâmetros de pH, pH a 1% (m/m), teor de sólidos, densidade, viscosidade e teor de iodo, e concluiu-se o estudo com a avaliação da capacidade do processo.

4.2.2.1 Verificação da normalidade dos dados

Um dos princípios fundamentais das cartas de controlo pressupõe que os dados estatísticos seguem uma distribuição aproximadamente normal, razão pela qual são apresentados os resultados obtidos da aplicação dos testes de Anderson-Darling e de Ryan-Joiner.

Na figura 4.7 apresentam-se os gráficos de probabilidade para os parâmetros de pH, pH a 1% (m/m), teor de sólidos, densidade, viscosidade e teor de iodo, respetivamente.

Na tabela 4.4 apresentam-se a média, o desvio-padrão, o valor da estatística teste de Ryan-Joiner (RJ), o *p-value* do teste de Ryan-Joiner, o valor da estatística teste de Anderson-Darling (AD) e o *p-value* do teste de Anderson-Darling, obtidos para cada parâmetro de controlo de qualidade.

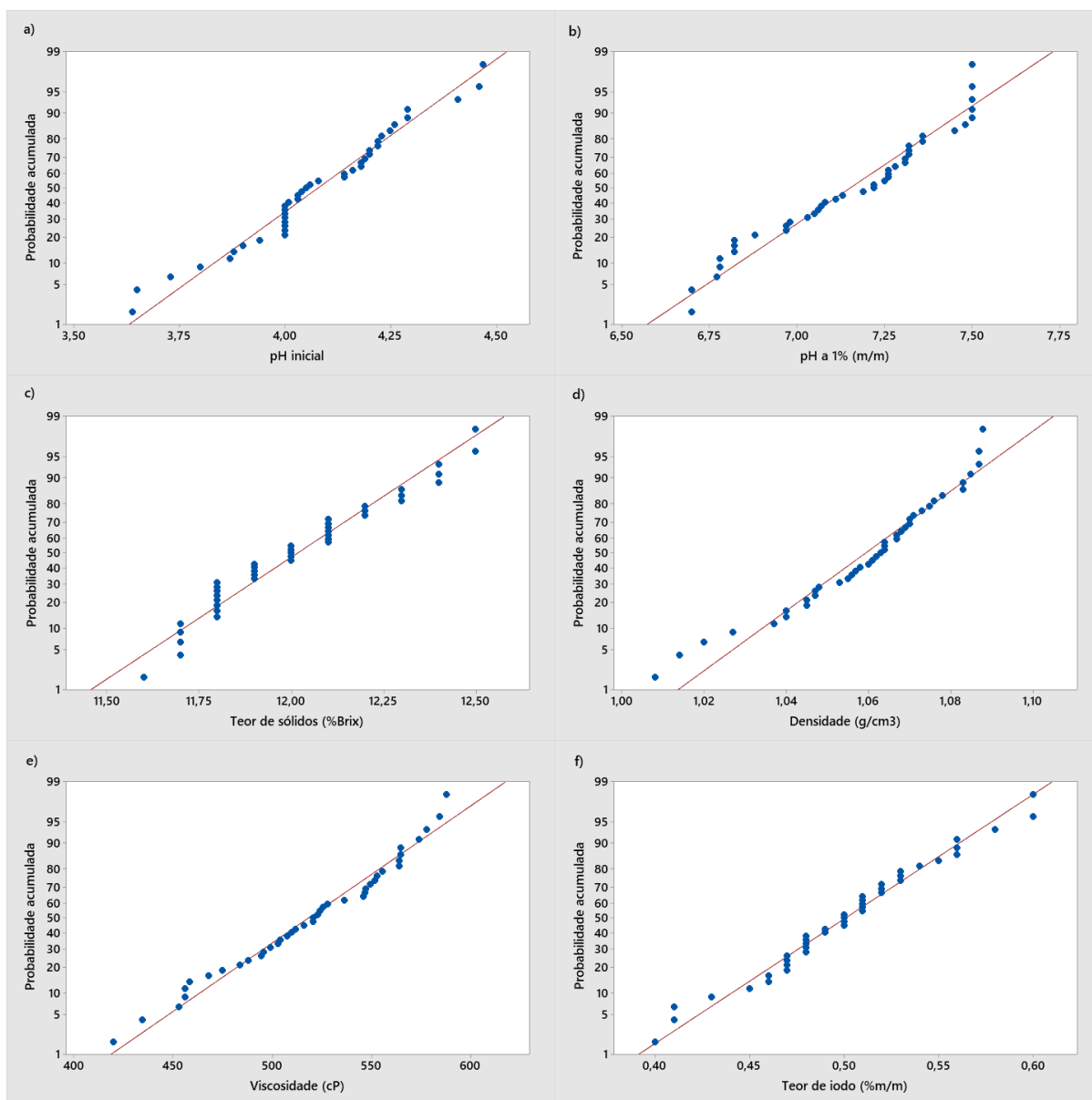


Figura 4.7 - Gráficos de probabilidade normal dos parâmetros de controlo de qualidade, designadamente, a) pH; b) pH a 1% (m/m); c) teor de sólidos; d) densidade; e) viscosidade; f) teor de iodo.

Tabela 4.4 - Resultados dos testes de normalidade de Ryan-Joiner e de Anderson-Darling.

Parâmetro de controlo	Valor médio	Desvio-padrão	Estatística teste de Ryan-Joiner (RJ)	<i>p-value</i> do teste de Ryan-Joiner	Estatística teste de Anderson-Darling (AD)	<i>p-value</i> do teste de Anderson-Darling
pH	4,08	0,19	0,988	>0,100	0,502	0,196
pH a 1% (m/m)	7,15	0,25	0,986	>0,100	0,728	0,053
Teor de sólidos	12,0	0,2	0,990	>0,100	0,699	0,063
Densidade	1,059	0,020	0,976	0,086	0,580	0,123
Viscosidade	518,2	42,8	0,988	>0,100	0,352	0,451
Teor de iodo	0,50	0,05	0,994	>0,100	0,318	0,525

Os gráficos de probabilidade normal do pH, do pH a 1% (m/m), do teor de sólidos, da viscosidade e do teor de iodo (figuras 4.7.a, 4.7.b, 4.7.c, 4.7.d, 4.7.e e 4.7.f, respetivamente), demonstraram que os dados se distribuem próximo da linha reta de distribuição normal teórica. Este facto foi corroborado pelo valor da estatística de Ryan-Joiner (coeficiente de correlação) estar próximo de 1 (tabela 4.4), permitindo constatar que há uma correlação entre os dados e as contagens normais dos mesmos, o que justifica que os dados seguem uma distribuição normal.

Verificou-se que cada parâmetro apresentou valores de *p-value*, em ambos os testes de normalidade aplicados, superiores ao nível de significância de 0,05, o que permitiu não rejeitar a hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição normal.

O gráfico de probabilidade normal da densidade (figura 4.7.d) revelou que os pontos das extremidades estão mais afastados da linha reta e conseqüentemente, o valor da estatística de Ryan-Joiner não esteve tão próximo de 1 quanto os valores desta estatística para os outros parâmetros (tabela 4.4).

4.2.2.2 Construção das cartas de controlo

Construiu-se cartas de observações individuais (carta X) visto que apenas é recolhida uma amostra de cada lote produzido e se assume que esta amostra é representativa. Por conseguinte, no intuito de verificar a representatividade da amostragem assumida, recolheu-se amostras de locais diferentes do misturador, uma delas foi retirada do topo e a outra da base, e de seguida foram medidos os parâmetros qualitativos do produto, cujos resultados se apresentam na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros de controlo de qualidade de amostras recolhidas do topo e da base, do mesmo lote de produto e o respetivo desvio padrão.

Local de recolha da amostra	pH	pH (1%)	Teor de sólidos (%Brix)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Teor de iodo (% m/m) *
Amostra do topo	4,20	7,48	12,1	1,068	520,8	0,57
Amostra da base	4,20	7,49	12,0	1,064	511,6	0,60

* Os valores de teor de iodo correspondem a um lote diferente do lote utilizado para analisar os outros parâmetros.

Perante os resultados da tabela 4.5, comparando os valores entre as amostras recolhidas na base e no topo, verificou-se que os valores de pH são idênticos e os valores de pH a 1% (m/m) e de teor de sólidos eram muito semelhantes. Porém, a amostra do topo apresentou um valor de densidade ligeiramente superior. Relativamente ao teor de iodo, a amostra da base apresentou um valor maior. A viscosidade foi o parâmetro que diferiu mais, provavelmente porque a medição da viscosidade não foi realizada com maior precisão, um dos valores poderia não estar estabilizados quando foi registado. Excluindo o parâmetro qualitativo da viscosidade, assumiu-se que a amostragem do lote era representativa.

As primeiras cartas de controlo elaboradas com os dados recolhidos se encontram no Anexo B. Nestas cartas detetou-se alguns pontos fora dos limites de controlo, nomeadamente nas cartas X – MR

dos parâmetros de pH, densidade, viscosidade e teor de iodo. Constatou-se que dois dos pontos que se encontravam fora dos limites de controlo eram efetivamente causas especiais de variação, visto que nos respetivos fabricos foi utilizado o mesmo lote de um desinfetante, em cuja produção se fez uso de uma matéria-prima diferente da formulação do mesmo.

Assim que foram retirados as duas amostras que representavam causas especiais de variação, foram elaboradas novas cartas de controlo para cada um dos parâmetros.

Na figura 4.8 encontram-se as cartas de controlo X – MR referentes aos valores de pH, desconsiderando os acertos realizados ao produto neste parâmetro. Este produto tem natureza ácida a fim de ser compatível com o ambiente da pele ao redor do úbere dos mamíferos, local onde é aplicado.

Verificou-se claramente que existiam pontos abaixo do limite inferior de especificação, que posteriormente foram alvos de correção, constatando-se que o limite inferior de controlo se situou abaixo do limite inferior de especificação. O processo estava descentrado para o limite inferior de especificação, visto que a média do processo se localizava muito próxima desse limite. Os pontos 32 e 34 estavam fora dos limites de controlo na carta de amplitudes móveis, consequência de quando os valores de pH foram mais próximos do limite superior de especificação, os quais resultaram numa grande variabilidade. Adicionalmente, na carta de observações individuais observou-se as regras 2 e 5 que permitem verificar causas especiais de variação (Anexo B). Posto isto, constatou-se que, em relação à característica pH, o processo se revelou fora de controlo estatístico. Verificou-se que a maioria dos lotes que obtiveram um pH inicial fora de especificação, correspondiam a produções de grande escala. Além disso, podem ter-se refletido nos dados erros durante as pesagens, de alteração de operadores entra as produções, nas medições de pH.

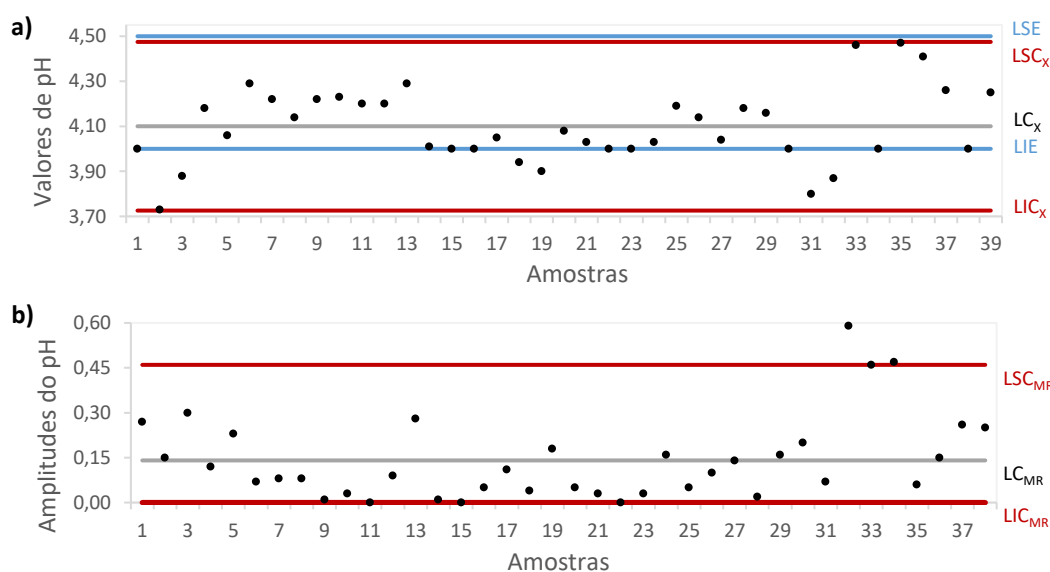


Figura 4.8 - Cartas de controlo X|MR do pH; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.
 Legenda: LSE - limite superior de especificação; LIE - limite inferior de especificação.

Na figura 4.9 encontram-se as cartas de controlo X – MR referentes aos valores de pH a 1% (m/m). Observou-se que o processo estava descentrado para o limite superior de especificação, tendo em conta que a média do processo estava acima do valor alvo de especificação e consequentemente, o LSC_x estava acima do LSE. Verificou-se a ocorrência das regras 2, 5 e 6 (Anexo B), resultantes de um padrão não aleatório observado entre as amostras 7 e 13. Deste modo, foi possível constatar que, relativamente à característica de pH a 1% (m/m), o processo se revelou fora de controlo estatístico.

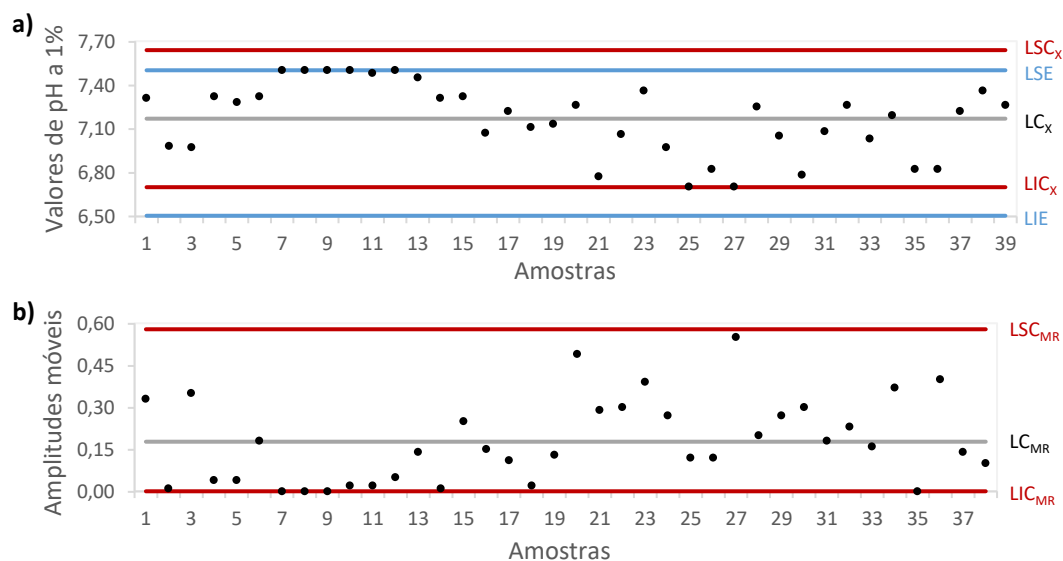


Figura 4.9 - Cartas de controlo X|MR do pH a 1% (m/m); a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura 4.10 encontram-se as cartas de controlo X – MR referentes à característica de teor de sólidos. Observou-se que o processo estava sob controlo estatístico, todavia o processo apresentou uma grande variabilidade que, por sua vez, foi superior ao intervalo de especificação ($6\sigma > LSE - LIE$). Apesar dos valores deste parâmetro cumprirem com a especificação, nada invalida que estes possam sair de especificação, portando uma das medidas a implementar poderia ser aumentar o tempo de agitação após a adição das matérias-primas e durante a homogeneização do produto, ou aumentar a eficiência da fase de mistura. A variabilidade dos valores de teor de sólidos foi influenciada pela utilização de lotes diferentes de uma ou mais matérias-primas, caso recorrente nas produções.

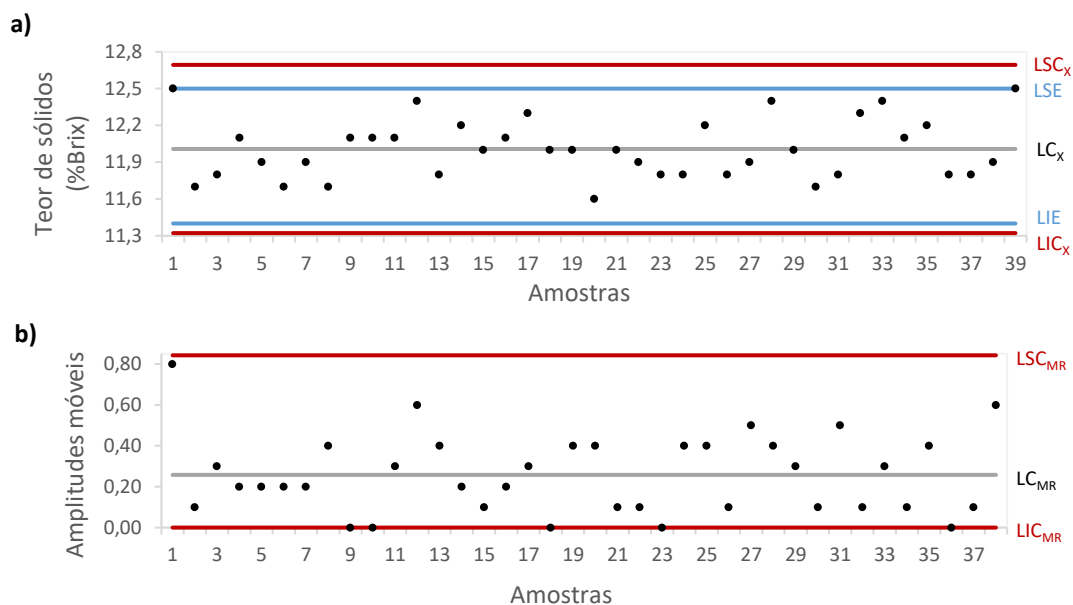


Figura 4.10 - Cartas de controlo X|MR do teor de sólidos; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura 4.11 encontram-se as cartas de controlo X – MR referentes aos valores de densidade. Notificou-se que o processo estava descentrado para o limite superior de especificação, visto que a média do processo estava acima do valor médio de especificação. Na carta de amplitudes móveis observou-se que um ponto estava fora dos limites de controlo, resultante da elevada amplitude entre os valores das amostras 3 e 4, e por essa razão o processo não se encontrava sob controlo estatístico. A meados de 2022 foram estabelecidos novos limites de especificação para a densidade, tendo como base medições antecedentes, porém isso não impossibilita que o limite superior de especificação possa ser redefinido, face aos valores mais recentes de densidade.

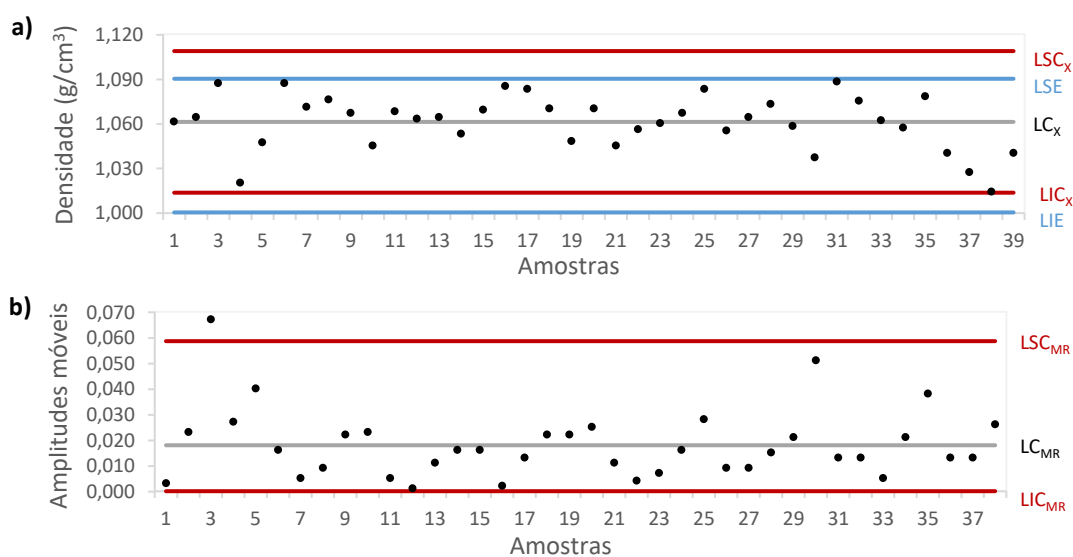


Figura 4.11 - Cartas de controlo X|MR da densidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura 4.12 encontram-se as cartas de controlo X – MR referentes à característica da viscosidade. A carta das observações individuais revelou que os dados tendem a se localizar próximo do limite superior de especificação, sendo que o processo se encontrava descentrado para esse mesmo limite. No período de recolha de dados não se evidenciou nenhum valor de viscosidade inferior a 400 cP. A carta de amplitudes móveis demonstrou que existia uma grande amplitude entre certos pontos consecutivos, o que poderá ter como origem, numa entre duas produções consecutivas, o uso de lotes diferentes em pelo menos duas matérias-primas. Notificou-se que grande parte das produções de grande escala, obtiveram um produto mais viscoso. Constatou-se que o processo se encontrava sob controlo estatístico.

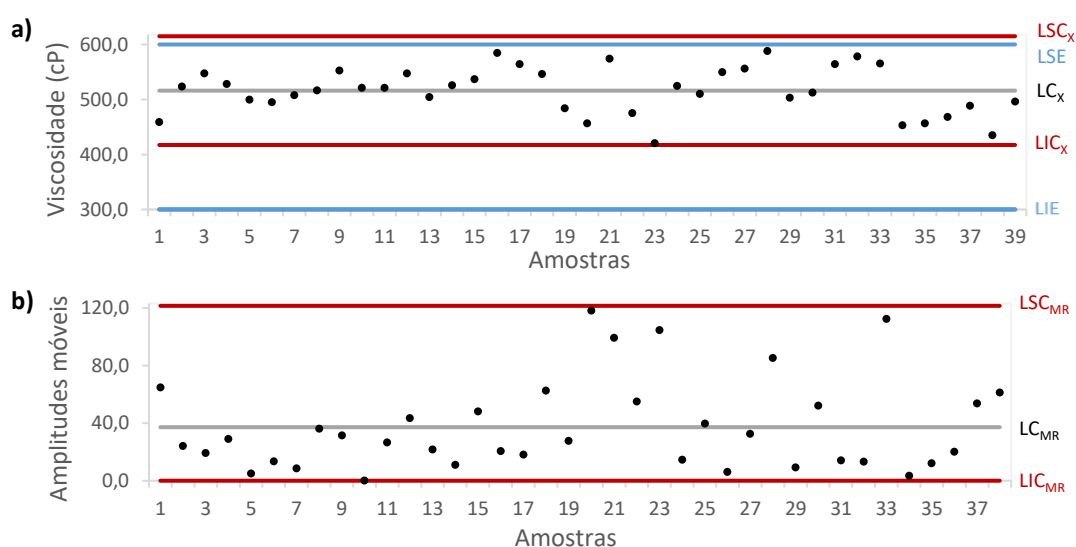


Figura 4.12 - Cartas de controlo X|MR da viscosidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura 4.13 encontram-se as cartas de controlo X – MR referentes à característica de teor de iodo. Verificou-se que o limite superior de controlo coincide com o limite superior de especificação e que o processo aparentou estar centrado nos limites de especificação. Constatou-se que o processo se encontrava sob controlo estatístico. Os valores de teor de iodo estavam, na sua maioria, perto do valor alvo de especificação e da média do processo, excluindo as últimas amostras recolhidas, cuja quantificação de iodo foi abaixo da média, e algumas amostras intermédias, cujo teor de iodo apresentado foi muito acima do valor médio.

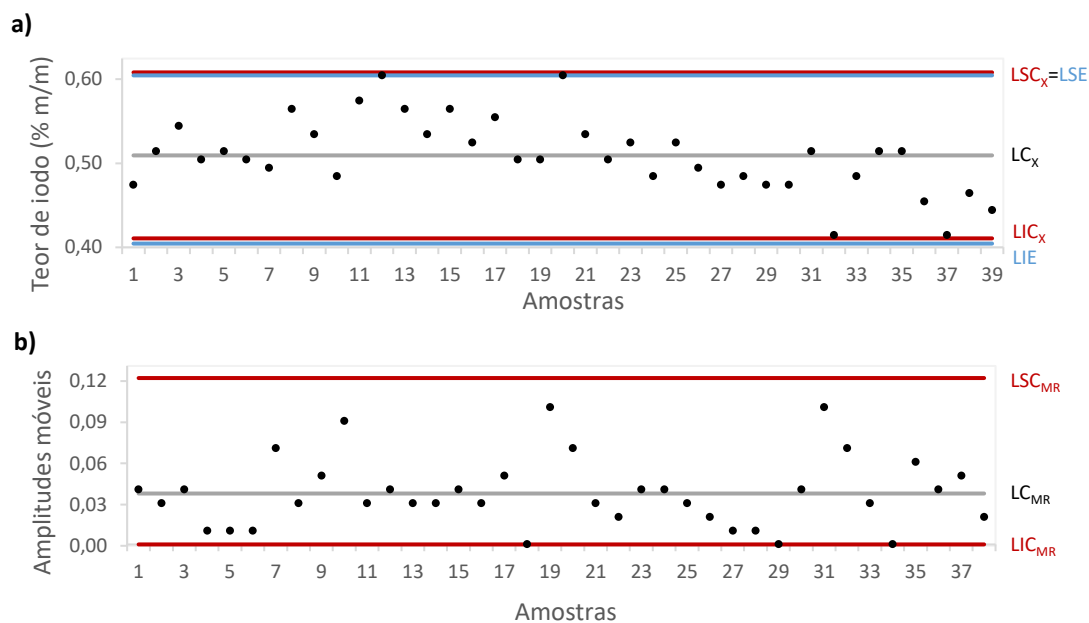


Figura 4.13 - Cartas de controlo X|MR do teor de iodo; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Em suma, as cartas de controlo associadas às características da qualidade do QM01 demonstraram uma variabilidade considerável no processo produtivo, cujas principais fontes foram: diferentes escalas de produção; produções com matérias-primas de lotes diferentes; dissolução dos espessantes incompleta; matéria-prima defeituosa; o meio ambiente (alterações de temperatura, vento significativo); mudança de operadores entre produções, entre outras. Contudo, devem ser identificadas e analisadas outras fontes de variação do processo, por exemplo, através de uma análise de causa-efeito ou implementando um desenho de experiências.

4.2.2.3 Análise da capacidade do processo

Após se conferir que o processo se encontrava sob controlo estatístico para as características de teor de sólidos, de viscosidade e de teor de iodo, procedeu-se com a estimação dos parâmetros de controlo e com a análise da capacidade do processo das mesmas.

Os estimadores dos parâmetros do processo (da média e do desvio-padrão) para as características do processo que se encontravam sob controlo estatístico mencionam-se na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Média ($\hat{\mu}$) e desvio-padrão ($\hat{\sigma}$), para as características de teor de sólidos, viscosidade e teor de iodo.

Parâmetros de controlo	$\hat{\mu}$	$\hat{\sigma}$	Unidades
Teor de sólidos	12,01	0,23	%Brix
Viscosidade	516,1	33,0	cP
Teor de iodo	0,50	0,03	%(m/m)

Na tabela 4.7 estão mencionados os valores dos índices de capacidade do processo (C_p e C_{pk}) referentes aos parâmetros de controlo de teor de sólidos, de viscosidade e de teor de iodo.

Tabela 4.7 - Índices de capacidade do processo (C_p e C_{pk}) do teor de sólidos, da viscosidade e do teor de iodo.

Parâmetros de controlo	C_p	C_{pk}
Teor de sólidos	0,80	0,72
Viscosidade	1,52	0,85
Teor de iodo	1,01	0,96

Perante os resultados dos índices de capacidade indicados na tabela 4.7, observou-se que apenas o parâmetro da viscosidade apresentou um índice $C_p > 1,33$ (valor mínimo recomendado na literatura para um processo capaz), revelando que o processo tinha potencial para ser capaz, visto que a variabilidade total do processo foi inferior ao intervalo de especificação ($6\sigma < LSE - LIE$). No entanto, como o índice C_{pk} foi inferior ao índice C_p , verificou-se que o processo estava descentrado para o limite superior de especificação, uma vez que a média do processo se encontrava acima do valor médio de especificação. Para além disso, obteve-se um índice $C_{pk} < 1,33$ indicando que o processo não será capaz de cumprir com a especificação. [8]

A característica de teor de sólidos apresentou ambos os valores de índices de capacidade C_p e C_{pk} inferiores a 1,33, o que evidência que o processo não será capaz de cumprir com a especificação.

Quanto à característica de teor de iodo, o valor obtido de índice de capacidade C_p foi de 1,01, revelando que a variabilidade total do processo foi igual ao intervalo de especificação ($6\sigma = LSE - LIE$), e tendo em consideração que o valor do índice C_{pk} foi muito próximo do índice C_p ($C_p \approx C_{pk}$), o processo estava aproximadamente centrado. Atendendo aos índices de capacidade C_p e C_{pk} obtidos, cujos valores foram inferiores a 1,33, conclui-se que o processo não será capaz de cumprir com a especificação.

A fim de reduzir a variabilidade do processo, as possíveis medidas a implementar no processo são o aumento do tempo de agitação após a adição das matérias-primas e durante a homogeneização do produto; adição de defletores no interior do tanque de mistura; utilização de agitadores de hélice ou de turbina durante a preparação dos espessantes; caso se verifique uma evaporação de água considerável durante o aquecimento do espessante E2, sugere-se repor a quantidade de água evaporada.

4.3 Produto QM03

O estudo realizado no produto QM03 consistiu na análise do decaimento do cloro ao longo do período de validade (6 meses), em processos de fabrico diferentes, nomeadamente o processo convencional e dois processos modificados que resultaram de alterações ao processo convencional. Realizou-se também a validação do método de quantificação de cloro ativo.

4.3.1 Validação do método

A validação do método de determinação do teor de cloro ativo fez-se determinando a repetibilidade do método, permitindo assim avaliar a precisão do mesmo. Realizou-se 10 medições do teor de cloro de uma amostra do produto QM03, nas mesmas condições experimentais.

Na sequência dos resultados do estudo da repetibilidade (tabela 4.8), verificou-se que existem boas condições de repetibilidade para as análises do teor de cloro, visto que a diferença absoluta entre dois resultados consecutivos ($|X_i - X_{i-1}|$) foi inferior ao limite de repetibilidade (0,35). Constatou-se ainda que o coeficiente de variação obtido foi suficientemente baixo (4,75), considerando um critério de aceitação de 5%, pelo que $CV_r < 5\%$, o que salientou uma boa repetibilidade do método.

Tabela 4.8 - Resultados do estudo da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r).

Ensaio	Cloro ativo, %(m/m)	$ X_i - X_{i-1} $
1	2,84	-
2	2,80	0,04
3	2,72	0,08
4	2,52	0,20
5	2,54	0,02
6	2,70	0,16
7	2,62	0,08
8	2,61	0,01
9	2,52	0,09
10	2,48	0,04
Média	2,64	
Desvio-padrão	0,13	
Limite de repetibilidade	0,35	
CV_r (%)	4,75	

Na tabela 4.9 estão sintetizados os resultados obtidos das medições de cloro, cujos reagentes foram preparados por diferentes analistas. Os resultados demonstraram que estas análises não foram influenciadas pela alteração de analista que executou a preparação dos reagentes de análise. A incerteza associada aos resultados foi muito reduzida, demonstrando que todos os resultados obtidos foram próximos do valor médio. Assim, assegurou-se que o método analítico em questão conferiu resultados consistentes e precisos, independentemente do analista responsável pela preparação dos reagentes.

Tabela 4.9 - Resultados das análises de cloro cujos reagentes foram preparados por diferentes analistas.

Analista que preparou os reagentes	Cloro ativo, %(m/m)	Valor médio de cloro ativo, %(m/m)	Incerteza das medições
Analista usual	13,53	13,53	0,02
	13,55		
Analista nova	13,54	13,53	0,02
	13,52		

4.3.2 Análise do decaimento do cloro em processos de fabrico diferentes

Analisou-se a influência da etapa inicial do processo de fabrico de QM03 (reação de dissociação da base) no decaimento do cloro, partindo de três situações diferentes, uma solução alcalina preparada em fábrica e utilizada de imediato (processo convencional), uma solução alcalina preparada em fábrica que posteriormente foi arrefecida até à temperatura ambiente (processo modificado 1), e uma solução alcalina adquirida de um fornecedor (processo modificado 2).

Os registos de temperaturas das principais etapas dos processos de fabrico mencionam-se na tabela 4.10. Constatou-se que a temperatura final da reação de dissociação da base nos processos convencional e modificado 1 atingiu, respetivamente, 38 °C e 40,5 °C, sendo importante salientar que os registos de temperatura do processo convencional são de meados de abril, enquanto os registos do processo modificado 1 são de fins de junho. Posto isto, a temperatura final da reação inicial influenciou a temperatura do produto final.

Tabela 4.10 - Valores de temperatura das principais etapas dos três processos de fabrico analisados.

Etapa do processo	Processo convencional**		Processo modificado 1		Processo modificado 2	
	T _{inicial} (°C)	T _{final da etapa} (°C)	T _{inicial} (°C)	T _{final da etapa} (°C)	T _{inicial} (°C)	T _{final da etapa} (°C)
Água	19,0	19,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Mistura de água e da base forte *	38,0	38,0	40,5	26,4	26,2	26,2
Mistura antes da adição da fonte de cloro	NM	NM	28,7	NA	27,4	NA
Produto final	NA	36,0	NA	30,0	NA	28,0

Legenda: T - temperatura; NA - não aplicável; NM - não se efetuou a medição de temperatura.

* Na etapa da mistura de água e da base, as colunas designadas de temperatura inicial (T_{inicial}), correspondem à temperatura da reação de dissociação da base.

** Os valores de temperatura do processo convencional correspondem a um lote diferente do lote cujas análises do teor de cloro foram efetuadas.

Os valores de teor de cloro da fonte de cloro utilizada em cada produção estão referidos na tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores de teor de cloro da fonte de cloro utilizada em cada um dos processos de fabrico.

Processos de fabrico	Teor de cloro, %(m/m)
Processo modificado 1	12,08
Processo modificado 2	12,08
Processo convencional	12,42

Na figura 4.14 observa-se a representação gráfica da quantificação de cloro obtida nos três processos de fabrico analisados ao longo de 6 meses. Os respetivos dados encontram-se no anexo C.1.

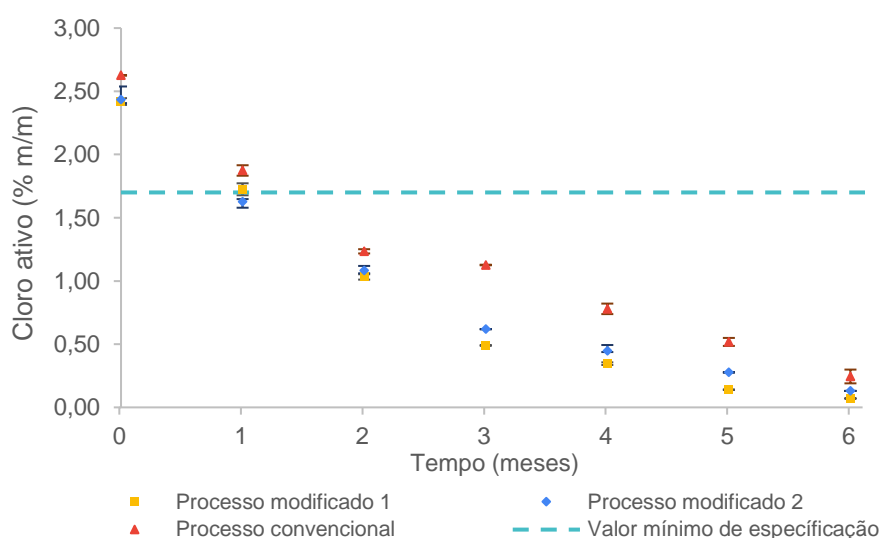


Figura 4.14 - Gráfico da quantificação de cloro obtida em três processos de fabrico distintos, ao longo de 6 meses.

Nos processos modificados 1 e 2 utilizou-se o mesmo lote da fonte de cloro (tabela 4.11) e ambos os produtos finais manifestaram ter uma quantificação de cloro idêntica (instante 0 da figura 4.14). Em contraste, no processo convencional foi empregue um desinfetante que continha maior teor de cloro (tabela 4.11) e, por sua vez, o produto resultante desse processo continha uma quantificação de cloro superior relativamente aos outros processos (instante 0 da figura 4.14). Posto isto, no instante inicial, demonstrou-se que a temperatura reacional da dissociação da base não influenciou na quantificação do cloro do produto final.

Segundo o gráfico da figura 4.14 constatou-se que, decorrido um mês da data de fabrico, as amostras de produto provenientes dos fabricos convencional e modificado 1 continham uma percentagem de cloro ativo dentro de especificação, sendo que nos meses seguintes o teor de cloro foi inferior ao valor mínimo de especificação. Contudo, após um mês da data de fabrico, o produto proveniente do método modificado 2 continha um teor de cloro abaixo do valor mínimo de especificação.

Uma possível causa do teor de cloro das amostras ter ficado em incumprimento, durante o período de validade, foi o facto da temperatura de armazenamento não se ter mantido fresca o suficiente ao longo dos 6 meses de armazenamento, visto que no inverno houve aquecimento do laboratório, e

eventuais aberturas do armário provocaram o aumento de temperatura dentro do mesmo. De modo adicional, a quantidade de amostra em que se mediu o teor de cloro poderá ter influenciado, visto que era pequena, e caso a amostra fosse de maior dimensão as conclusões poderiam ser diferentes.

Verificou-se que o produto proveniente do método convencional, no terceiro mês continha uma quantidade de cloro ativo semelhante à obtida no segundo mês, revelando a possibilidade de ocorrência de algum erro de medição, tendo em conta que nos outros processos se observou um decréscimo gradual.

Na figura 4.15 encontra-se o gráfico da taxa de decaimento de cloro nos três processos de fabrico analisados, ao longo de 6 meses. Decorrido um mês após a produção, as amostras provenientes dos processos convencional e modificado 1 apresentavam uma perda de 29% de cloro ativo, enquanto a amostra do processo modificado 2 manifestou uma perda de 33% de cloro ativo. A partir do segundo mês após o fabrico, o produto resultante do processo modificado 1 demonstrou um maior decaimento em cloro em relação aos outros processos. O produto resultante do processo convencional foi o que revelou ter uma menor taxa de decaimento de cloro, ao longo dos 6 meses. Todavia, esperava-se que as alterações realizadas ao processo produtivo do QM03 retardassem o decaimento de cloro.

Tendo em conta os resultados do decaimento de cloro nos três processos analisados (gráficos das figuras 4.14 e 4.15), constatou-se que a redução da temperatura da solução alcalina obtida na primeira fase (realizada nos processos modificados) conduziu a um maior decaimento de cloro durante os 6 meses de armazenamento.

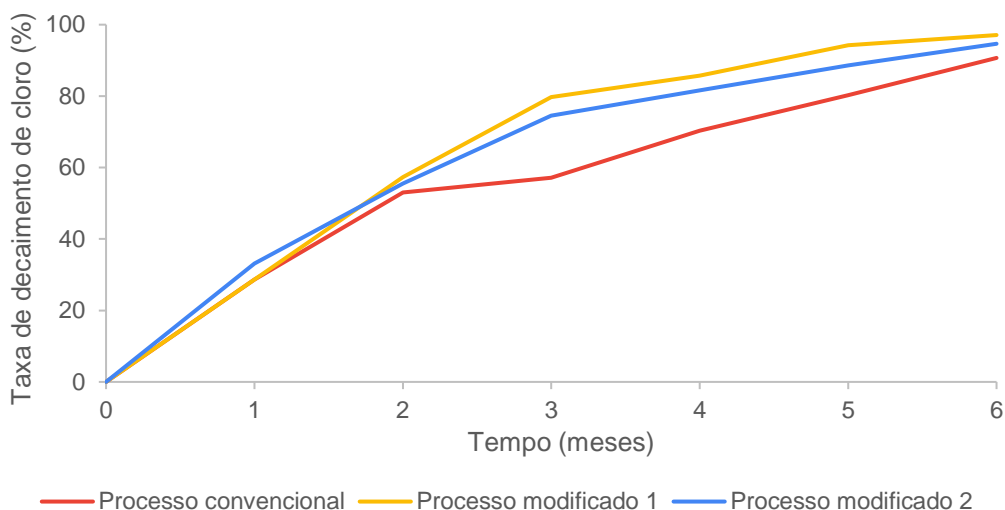


Figura 4.15 - Gráfico da taxa de decaimento de cloro em três processos de fabrico distintos ao longo de 6 meses.

4.3.3 Análises estatísticas

4.3.3.1 Verificação da normalidade dos dados

No intuito de averiguar a normalidade dos dados obtidos nos processos de fabrico analisados, aplicaram-se os testes de normalidade de Anderson-Darling e o teste de Ryan-Joiner.

Na tabela 4.12 estão mencionados os resultados obtidos nos testes de normalidade de Ryan-Joiner e de Anderson-Darling para cada um dos processos de fabrico realizados.

Nas figuras 4.16.a, 4.16.b e 4.16.c apresentam-se os gráficos de probabilidade normal das observações de teor de cloro provenientes dos processos convencional, modificado 1 e modificado 2.

Tabela 4.12 - Resultados dos testes de normalidade de Ryan-Joiner e de Anderson-Darling dos dados provenientes do processo convencional.

Parâmetros	Processo convencional	Processo modificado 1	Processo modificado 2
Valor médio	1,20	0,89	0,95
Desvio-padrão	0,82	0,89	0,83
Estatística teste de Ryan-Joiner (RJ)	0,974	0,943	0,951
<i>p-value</i> do teste de Ryan-Joiner	>0,100	>0,100	>0,100
Estatística teste de Anderson-Darling (AD)	0,232	0,416	0,358
<i>p-value</i> do teste de Anderson-Darling	0,687	0,234	0,338

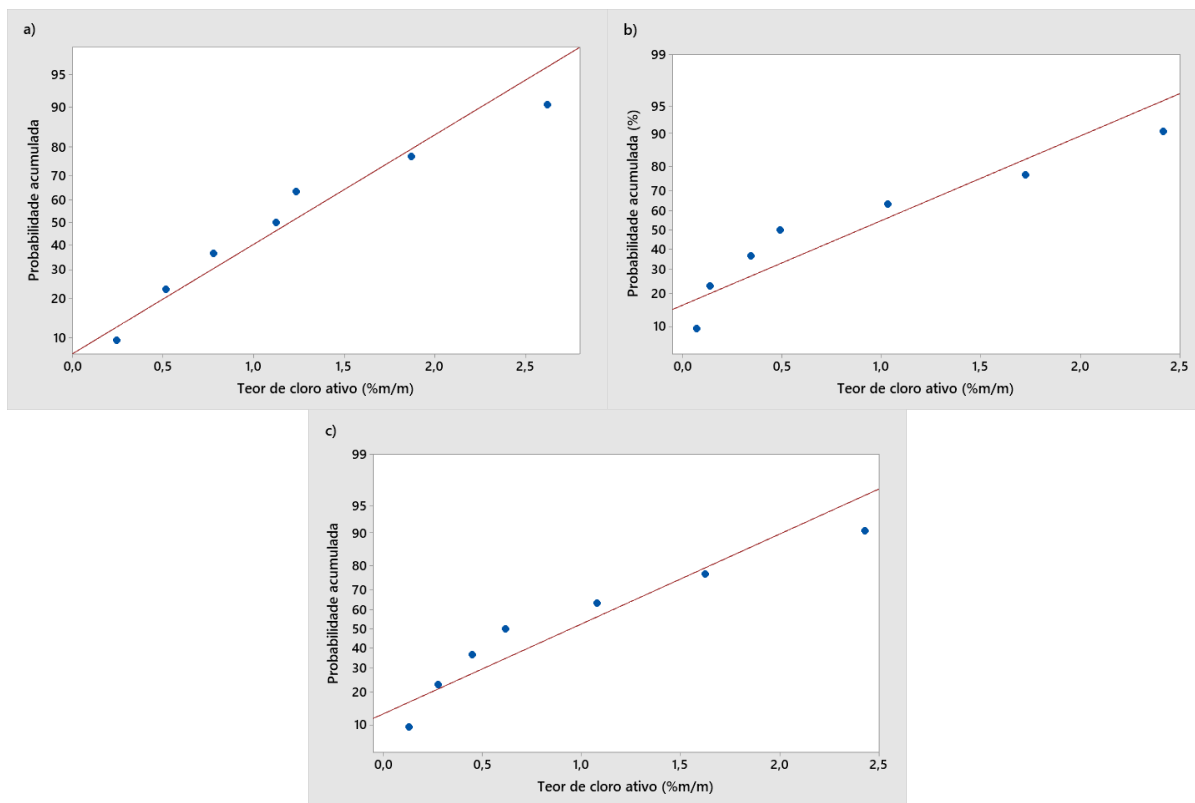


Figura 4.16 - Gráfico de probabilidade normal das observações de teor de cloro provenientes dos processos de analisados, designadamente, a) processo convencional; b) processo modificado 1; c) processo modificado 2.

Mediante a análise da figura 4.16.a, referente aos dados do processo convencional, observou-se que os dados se distribuem próximo da linha reta e, conseqüentemente, obteve-se um valor da estatística de Ryan-Joiner (coeficiente de correlação, tabela 4.12) próximo de 1, indicando que existe uma correlação entre os dados e as contagens normais dos mesmos e, por sua vez, os dados seguem uma distribuição normal.

Segundo a análise das figuras 4.16.b e 4.16.c, referentes aos dados dos dois processos modificados, verificou-se a existência de pontos mais afastados da linha central, embora estes não representassem desvios significativos, o que se refletiu em valores da estatística de Ryan-Joiner (tabela 4.12) ligeiramente inferiores.

Todos os processos revelaram, em ambos os testes aplicados, um valor de *p-value* superior ao nível de significância de 0,05, o que comprovou que os dados resultantes desses processos são normalmente distribuídos.

4.3.3.2 Análise de resíduos

A análise de resíduos foi aplicada com vista a verificar o pressuposto da normalidade dos resíduos (erros), o pressuposto de independência dos erros e o pressuposto da homogeneidade das variâncias.

Na figura 4.17 apresentam-se os gráficos de análise de resíduos resultantes da execução da análise de variância (ANOVA) de um fator. Perante o gráfico de probabilidades dos resíduos (figura 4.17.a), observou-se que certos pontos extremos se encontram mais afastados da linha reta e que os pontos descrevem uma linha aproximadamente curva, e tendo em conta que se obteve um valor de *p-value* (0,020) inferior ao nível de significância de 0,05, conclui-se que os resíduos não seguem uma distribuição normal. O gráfico dos resíduos em função dos valores previsto (figura 4.17.b), revelou que os resíduos são aleatoriamente distribuídos e têm variância constante, tendo em conta que os pontos se distribuem aleatoriamente. Quanto ao histograma da figura 4.17.c, visualizou-se uma certa assimetria entre os dados, visto que no lado esquerdo do histograma se concentram mais resíduos e no lado direito existem intervalos de valores sem resíduos, o que por sua vez reforça a não normalidade dos resíduos. Consoante o gráfico dos resíduos em função da ordem em que se obteve as observações (figura 4.17.d), constatou-se uma certa tendência dos valores de resíduos para reduzirem, oscilando com alguns aumentos, o que evidêcia que os resíduos próximos uns dos outros podem estar correlacionados e, portanto, estes não são independentes.

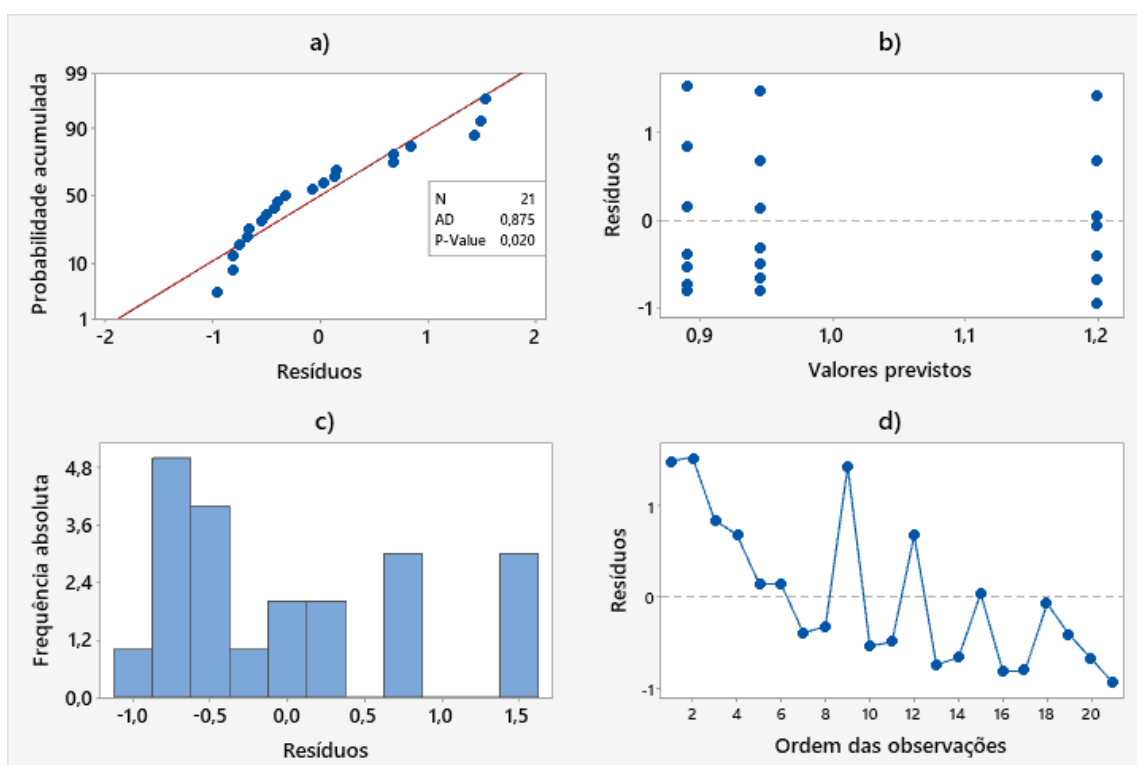


Figura 4.17 - Gráficos da análise de resíduos resultante da execução da ANOVA de um fator.

Face ao incumprimento de certos pressupostos da ANOVA, gerou-se uma análise de covariância (ANCOVA), na qual considerou-se a covariável tempo, que efetivamente se relacionou com as medições de cloro executadas.

Os gráficos de resíduos gerados da análise de covariância se encontram na figura 4.18.a. O gráfico da figura 4.18.a demonstrou que a normalidade dos resíduos foi validada, visto que os pontos se ajustam à linha reta e o *p-value* é superior ao nível de significância de 0,05. O gráfico 4.18.c também reforçou o cumprimento do pressuposto da normalidade dos erros. Nesta abordagem, o gráfico dos resíduos em função dos valores previstos (figura 4.18.b) revelou a existência de padrões nos resíduos o que se traduziu na não aleatoriedade dos mesmos e na invalidação do pressuposto da variância constante. No gráfico dos resíduos em função da ordem das observações (figura 4.18.d), observou-se que os resíduos demonstraram uma tendência no início para reduzirem o valor, seguida de uma certa aleatoriedade, revelando assim que ainda existia alguma correlação entre os resíduos, invalidando a total independência dos mesmos.

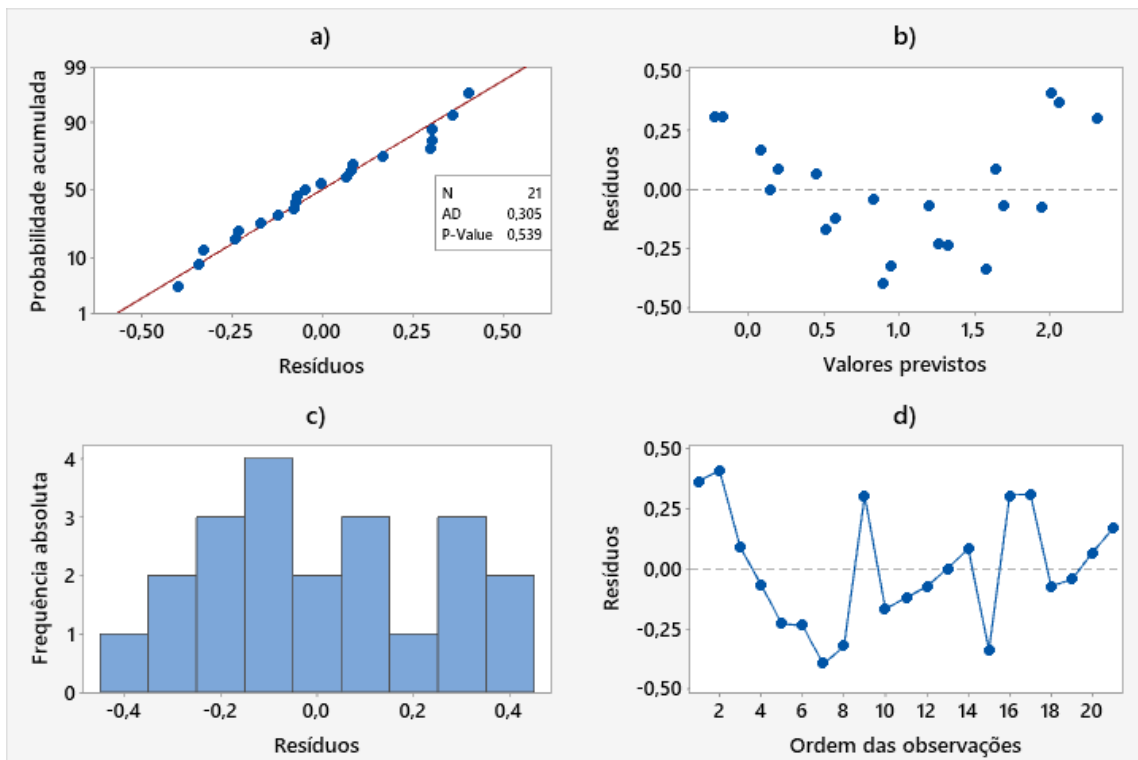


Figura 4.18 - Gráficos da análise de resíduos resultante da execução da análise de covariância (com regressão linear).

Face ao incumprimento dos pressupostos da aleatoriedade e independência dos resíduos, e da variância constante, do modelo de análise da covariância com regressão linear, realizou-se um novo modelo de análise de covariância no qual se incorporou a regressão polinomial de 2º grau.

Na sequência da realização de uma análise de covariância com uma regressão polinomial quadrática, se analisou os gráficos de resíduos representados na figura 4.19. O gráfico da normalidade dos resíduos (figura 4.19.a), demonstrou que os resíduos seguem uma distribuição normal (*p-value* é superior a 0,05 e os resíduos seguem um ajuste linear). Observou-se uma assimetria entre os dados no

histograma da figura 4.19.c, porém, o gráfico de probabilidades dos resíduos tem maior relevância que o histograma de frequências, por isso se constatou que a normalidade dos resíduos foi validada. O gráfico dos resíduos em função dos valores previstos (figura 4.19.b) não revelou a existência de padrões nos resíduos, permitindo constatar que os resíduos são aleatoriamente distribuídos e que a variância é constante. No gráfico dos resíduos em função da ordem das observações (figura 4.19.d), observou-se que os resíduos se distribuem aleatoriamente sobre 0 e não se correlacionam entre si, o que validou o pressuposto da independência dos mesmos. Portanto, o modelo da análise de covariância com uma regressão polinomial quadrática cumpriu todos os pressupostos de uma análise de variância.

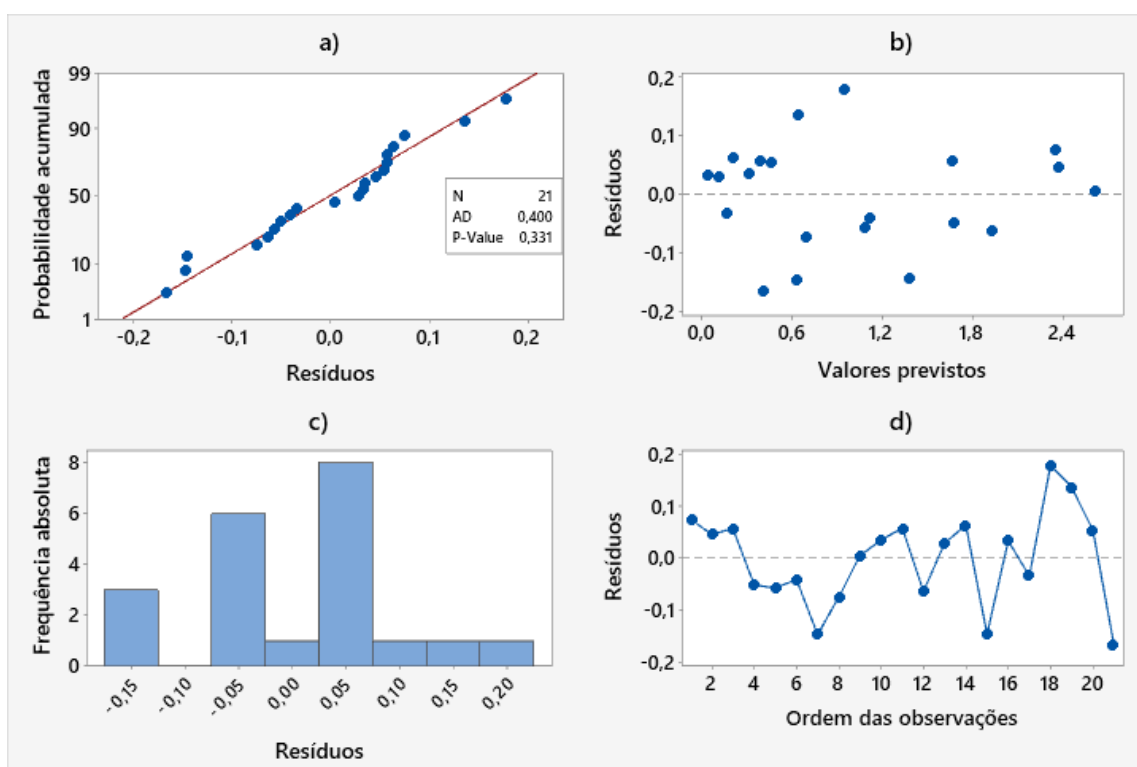


Figura 4.19 - Gráficos da análise de resíduos resultante da realização da análise de covariância (com uma regressão polinomial).

A fim de determinar se o modelo se ajusta bem aos dados, analisou-se o parâmetro de qualidade de ajuste R^2 , para cada um dos modelos aplicados. Perante os valores de R^2 , mencionados na tabela 4.13, o modelo da ANOVA de um fator explicou 2,89% da variação de teor de cloro nos diferentes processos; o modelo da análise de covariância (ANCOVA) com uma regressão linear explicou 91,17% da variação de teor de cloro ao longo dos meses, nos diferentes processos; e o modelo da análise de covariância com uma regressão polinomial, explicou 9,78% da variação das observações. O modelo de regressão da análise de covariância com uma regressão polinomial de 2º grau apresentou um melhor ajuste dos dados em relação ao modelo de regressão linear.

Tabela 4.13 - Valores de R² obtidos para os diferentes modelos aplicados.

Método	R ²
ANOVA de um fator	2,89%
ANCOVA + regressão linear	91,17%
ANCOVA + regressão polinomial	98,78%

O facto da ANOVA de um fator não incluir a covariável tempo, influenciou os incumprimentos da adequação do modelo e da validação dos seus pressupostos, razão pela qual não se prosseguiu com esta análise. Quanto ao modelo da ANCOVA, verificou-se que este se adequou aos dados experimentais, porém invalidou alguns dos pressupostos da análise de variância, pelo que não se aplicou esta análise nas observações obtidas.

O modelo da análise de covariância com uma regressão polinomial quadrática incorporada, cumpriu todos os pressupostos de uma análise de variância e se adequou aos dados, razão pela qual este foi aplicado.

4.3.3.3 Análise de covariância (ANCOVA)

Após se ter conferido que o modelo da ANCOVA com regressão polinomial cumpriu todos os pressupostos de uma análise de variância, prosseguiu-se com a elaboração da análise de covariância com vista a apurar a influência dos tipos de processos produtivos de QM03 no decaimento do cloro do produto.

Nesta experiência, o fator se referiu ao tipo de processo, a covariável se referiu ao tempo (meses) em que foram realizadas as medições, os níveis corresponderam aos processos convencional, modificado 1 e modificado 2 e a resposta se referiu ao teor de cloro. Os resultados obtidos nesta análise de variância encontram-se resumidos na tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Tabela ANCOVA de um fator com incorporação de uma regressão polinomial.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados ajustada	Desvios dos quadrados ajustados	Estatística F ₀	P-value
Processo	2	0,094	0,047	4,03	0,042
Tempo	1	3,668	3,667	314,31	0,000
Tempo X Tempo	1	1,005	1,005	86,14	0,000
Tempo X Processo	2	0,009	0,005	0,40	0,675
Erro	14	0,163	0,012		
Total	20	1,806			

Na sequência dos resultados obtidos (tabela 4.14), verificou-se que existem evidências estatísticas de que o tipo de processo influenciou significativamente os valores de teor de cloro, após o ajuste dos valores para o mês em que se efetuou a análise, visto que o valor de *p-value* foi inferior ao nível de

significância de 0,05. De modo análogo, como era esperado, comprovou-se que o mês em que foi feita a determinação do teor de cloro nas amostras também afetou os valores de teor de cloro obtidos.

Em contrapartida, perante os gráficos das figuras 4.14 e 4.15, aparentou-se não existir uma diferença significativa no decaimento de cloro entre os processos modificados 1 e 2.

Relativamente ao termo polinomial quadrático (Tempo \times Tempo), evidenciou-se que o efeito quadrático do tempo no teor de cloro foi estatisticamente significativo, tendo em conta que o valor de *p-value* foi inferior ao nível de significância de 0,05. Neste sentido, comprovou-se que o teor de cloro diminui ao longo do tempo, sob a forma de uma curva quadrática.

Quanto à interação entre tempo e processo, verificou-se que esta obteve um valor de *p-value* superior a 0,05, o que indicou que não existem evidências estatísticas de que a relação entre o teor de cloro obtido e o mês em que foi feita a medição variou entre os diferentes tipos de processo, ou seja, o teor de cloro é influenciado pelo mês de análise de modo idêntico nos três processos. Assim, comprovou-se que em todos os processos considerados ocorreu o decaimento de cloro ao longo dos meses.

Desta forma, evidenciou-se que o teor de cloro efetivamente diminuiu ao longo do tempo de análise (6 meses) em todos os processos, sob a forma de uma curva quadrática, e o tipo de processo produtivo (convencional, modificado 1 e modificado 2) influenciou a quantificação de cloro das amostras e, conseqüentemente, afetou o decaimento de cloro.

O facto dos processos produtivos convencional e modificados apresentarem diferenças significativas no decaimento de cloro, comprovou que as alterações efetuadas na primeira fase do processo (reação exotérmica), ao nível da temperatura final da mistura nessa fase, influenciaram no decaimento do teor de cloro ao longo do período de 6 meses.

4.4 Produto QM19

O produto QM19, um detergente líquido para lavagem manual de loiça, foi identificado como um dos produtos com maior número de lotes sujeitos a correções do pH. Neste sentido, pretendeu-se construir um modelo empírico com a finalidade de facilitar a correção do pH do produto.

4.4.1 Monitorização da temperatura no processo de fabrico

Os registos de temperaturas das diferentes etapas dos processos de fabrico de QM19, realizados em laboratório e em fábrica, se encontram mencionados nas tabelas 4.15 e 4.16, respetivamente. Em geral, assumiu-se que a etapa do processo correspondia ao momento em que se adicionou uma matéria-prima, de acordo com a ordem de produção do QM19.

Tabela 4.15 - Resultados da monitorização da temperatura durante o fabrico do produto QM19 em laboratório.

Etapa	Matéria-prima	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	ΔT (°C)	T _{final do produto} (°C)	T _{ambiente} (°C)
0	Água	26,0	-	-		
1	Conservante	26,0	26,0	0,0		
2	Base	26,0	27,0	1,0		
3	Ácido 1	27,0	32,5	5,5		
4	Tensioativo não iónico	31,5	30,0	-1,5	28,3	28
5	Ácido 2	29,5	29,2	-0,3		
	Base	29,2	29,2	0,0		
6	Tensioativo aniónico	29,0	28,5	-0,5		
7	Espessante	28,5	28,3	-0,2		

Legenda: T – temperatura; ΔT – Variação de temperatura.

Tabela 4.16 - Resultados da monitorização da temperatura durante o fabrico do produto QM19 em fábrica.

Etapa	Matéria-prima	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	ΔT (°C)	T _{final do produto} (°C)	T _{ambiente} (°C)
0	Água	-	-	-		
1	Conservante	-	23,5	-		
2	Base	23,5	25,8	2,3		
3	Ácido 1	25,8	31,0	5,2		
4	Tensioativo não iónico	31,0	32,9	1,9	33,0	23
5	Ácido 2	32,9	33,2	0,3		
6	Tensioativo aniónico	33,2	33,3	0,1		
7	Espessante	33,3	-	-		

Legenda: T – temperatura; ΔT – Variação de temperatura.

De acordo com os resultados referidos nas tabelas 4.15 e 4.16, notificou-se que a maior variação de temperatura sucedeu na 3ª etapa de ambos os fabricos, na qual ocorreu a reação ácido-base. Verificou-se que no fabrico em laboratório, após a 3ª etapa, a temperatura reduziu em cada fase, sendo que na 5ª etapa efetuou-se o acerto do pH do produto com um ácido e com uma base. Todavia, na produção em fábrica a temperatura aumentou em cada uma das etapas analisadas, o qual foi sendo gradualmente menor de etapa para etapa.

A temperatura final do produto obtido em laboratório (28,3 °C) foi muito semelhante à temperatura ambiente (28 °C), refletindo-se num aumento de cerca de 1%, e representou um aumento de cerca de 9% em relação à temperatura da 1ª etapa. Quanto ao produto gerado em fábrica, a sua temperatura no final do processo foi de 33,0 °C, que se traduz numa diferença de 43% em relação à temperatura ambiente (23 °C).

As principais diferenças encontradas entre os dois fabricos tiveram como principal causa as quantidades envolvidas em cada produção, visto que em laboratório foi produzido cerca de 1 kg e em fábrica 1740 kg. A agitação durante o fabrico em laboratório foi uma causa adicional para o decréscimo de

temperatura verificado nas etapas 4 a 7. Claramente, os resultados da monitorização da temperatura em fábrica tem maior relevância, pois refletem melhor a situação real, tendo em conta que este produto é produzido geralmente em grande escala.

Na tabela 4.17 estão mencionados os resultados dos parâmetros de controlo de qualidade dos produtos obtidos em laboratório e em fábrica (pH, teor de sólidos, densidade e viscosidade), bem como as quantidades de espessante, de ácido e de base de acerto do pH, expressas em percentagem mássica, utilizados em cada produção.

Tabela 4.17 - Valores dos parâmetros de controlo de qualidade dos produtos obtidos em laboratório e em fábrica e das quantidades de espessante, de ácido e base de ajuste do pH, utilizados em cada produção.

Local onde foi realizada a produção	Fábrica	Laboratório
Quantidade produzida (kg)	1740	1,01
pH antes do acerto	≈12,00	12,32
pH do produto final	7,32	6,40
Teor de sólidos (%Brix)	14,8	15,3
Densidade (g/cm³)	1,027	1,029
Viscosidade (cP)	1684	2048
%(m/m) de espessante	0,75	0,80
%(m/m) de ácido de acerto de pH	0,11	0,33
%(m/m) de base de acerto de pH	-	0,14

A quantidade de espessante adicionada em cada produção depende da temperatura ambiente, pelo que na ordem de produção do QM19, encontravam-se estipuladas os valores de percentagem em massa de espessante a adicionar ao produto intermédio consoante a temperatura ambiente, de forma a acertar a viscosidade do mesmo. Deste modo, verificou-se que o produto intermédio obtido em fábrica foi incorporado uma menor quantidade de espessante, devido à temperatura ambiente ser inferior, e consequentemente este obteve uma viscosidade menor.

Relativamente aos valores de pH, constatou-se que o produto feito em laboratório apresentou um menor valor de pH, uma vez que foi adicionada uma percentagem maior de ácido no ajuste do pH.

Quanto aos restantes parâmetros, o produto gerado em fábrica obteve menores valores de teor de sólidos e de densidade.

Em suma, a variação de temperatura ao longo do processo foi maior no processo fabril e a diferença de temperatura do produto obtido em fábrica, face à temperatura ambiente, foi considerável, embora não tenha influenciado no ajuste de viscosidade. Face a estas conclusões, sugere-se que a análise de todos os parâmetros de controlo de qualidade da amostra de produto seja feita à temperatura ambiente (e sem incorporação de ar no produto), o que por sua vez, já é um procedimento vigente na determinação da densidade e da viscosidade.

4.4.2 Estabilidade do pH

Verificou-se a estabilidade do pH do detergente com vista a definir um valor de pH ideal para o acerto do parâmetro (pH alvo). Realizou-se este estudo através da reanálise do pH de lotes produzidos a um certo tempo, cujas amostras permaneciam no armazém de amostras de produtos da empresa.

Nas tabelas 4.18 e 4.19 encontram-se mencionados os valores de pH dos lotes A e B, respetivamente, determinados após certo tempo da sua produção. Na tabela 4.20 estão referidos, para outros lotes do produto QM19, os valores de pH iniciais e de reanálises do parâmetro.

As reanálises do pH foram realizadas à temperatura ambiente e com o produto homogéneo. Contudo, a maioria das análises de pH das amostras de cada lote, o pH foi medido quando as amostras continham bolhas de ar e a temperatura do produto provavelmente era maior que a temperatura ambiente. Segundo a literatura, sabe-se que o pH de uma amostra é influenciado pela temperatura e pela presença de bolhas de ar, para além de outros fatores. As bolhas de ar (ou espuma) causam interferências no contato da solução com o elétrico, podem retardar o tempo de resposta do medidor de pH (estabilidade da medição), conduzindo a leituras morosas e menos precisas. Por essa razão, o pH registado inicialmente poderá ter sido afetado pelos fatores referidos. Uma maneira de contornar este sucedido seria através da aplicação do método de desgaseificação por ultrassons que permite remover as bolhas de ar incorporadas na amostra. [20, 21]

Tabela 4.18 - Estabilidade dos valores de pH do lote A do produto QM19.

Tempo decorrido	pH
0	7,14
9 dias	7,50
18 dias	7,56
25 dias	7,68
31 dias	7,56
38 dias	7,48
2 meses e meio	7,38
5 meses	7,77

Tabela 4.19 - Estabilidade dos valores de pH do lote B do produto QM19.

Tempo decorrido	pH
0	7,51
2 dias	7,41
9 dias	7,51
15 dias	7,50
22 dias	7,59
2 meses	7,60
4 meses	8,14

Tabela 4.20 - Valores de pH reanalisados noutros lotes do produto QM19.

Lotes	pH inicial	pH após reanálise	Diferença em relação ao pH inicial	Tempo decorrido
C	7,45	7,85	0,40	2 meses
D	7,12	7,76	0,64	2 meses e meio
E	6,74	7,58	0,84	2 meses e meio
F	6,58	7,30	0,72	4 meses
G	6,58	7,49	0,91	4 meses
H	7,35	7,96	0,61	5 meses
I	7,35	8,01	0,66	5 meses
J	6,99	7,81	0,82	6 meses
K	6,40	7,49	1,09	8 meses

Constatou-se que o valor de pH do lote A aumentou em todas as reanálises face ao valor inicial, sendo que o maior aumento se verificou após 5 meses do seu fabrico, cujo aumento foi cerca de 9% face ao pH inicial.

Relativamente ao lote B, observou-se que o valor de pH manteve-se aproximadamente estável durante 2 meses após o fabrico do lote, e após 4 meses de fabrico apresentou um aumento de cerca de 8% face ao valor inicial.

Na sequência dos resultados das reanálises de pH de outros lotes do produto QM19, observou-se que quando o pH inicial foi superior a 7,35, o pH do produto poderá ficar fora do limite de especificação (pH entre 6 e 8), ficando superior a 8,00, tendo em conta que o lote B ficou com um valor de pH não conforme após 4 meses e o lote I também ficou com um pH não conforme após 5 meses, sendo o período de validade de 12 meses. Portanto, seria útil realizar novamente o estudo da estabilidade do pH no produto, ao longo do seu período de validade, propondo-se a elaboração de um modelo matemático que possa prever a estabilidade do produto ao longo da validade do mesmo.

Partindo do princípio de que o pH tem tendência a aumentar ao longo do tempo, considerou-se as diferenças entre os valores de pH de diferentes lotes do produto e estipulou-se um valor de pH ideal para os acertos do parâmetro. O valor ideal estipulado para este parâmetro foi pH = 6,30, que representa um decréscimo de 10% relativamente ao valor alvo de especificação de pH neutro (pH = 7).

4.4.3 Construção de um modelo empírico adaptado à correção do pH do produto

Os valores lidos de pH e de temperatura durante a adição de ácido 2 nas amostras de produto feitos em laboratório (amostra A1) e em fábrica (amostra A3), encontram-se nos anexos D.1 e D.2, respetivamente. O pH inicial da amostra A1 foi de 11,69 que, por sua vez, não abrangeu os valores possíveis de se obter numa produção em fábrica, visto que o valor máximo de pH inicial obtido nas produções de QM19 foi de 12,00. A temperatura inicial da amostra A1 foi de 27,9 °C, tendo decrescido até atingir

27,4 °C. Em contrapartida, a amostra A3 apresentou um pH inicial de 12,17, e a temperatura da mesma permaneceu a 18,5 °C durante todo o ensaio. No total foi adicionado 3,50 g de ácido 2 na amostra A1 e 4,00 g na amostra A3.

Os gráficos das figuras 4.20 e 4.21 demonstram a variação da massa de ácido 2 em função do pH das amostras A1 (curva C1) e A3 (curva C2), respectivamente, e as respectivas equações das curvas de ajuste aos dados experimentais obtidas pelo programa *TableCurve 2D*. Em virtude do objetivo pretendido, determinar a quantidade de ácido 2 a adicionar ao produto em função do pH inicial do mesmo, os valores de abcissa foram representados pelo pH enquanto os valores de ordenada foram representados pela massa de ácido 2.

Perante os valores de r^2 (≈ 1) obtidos em ambas as curvas, verificou-se que a curvas se ajustaram adequadamente aos dados experimentais.

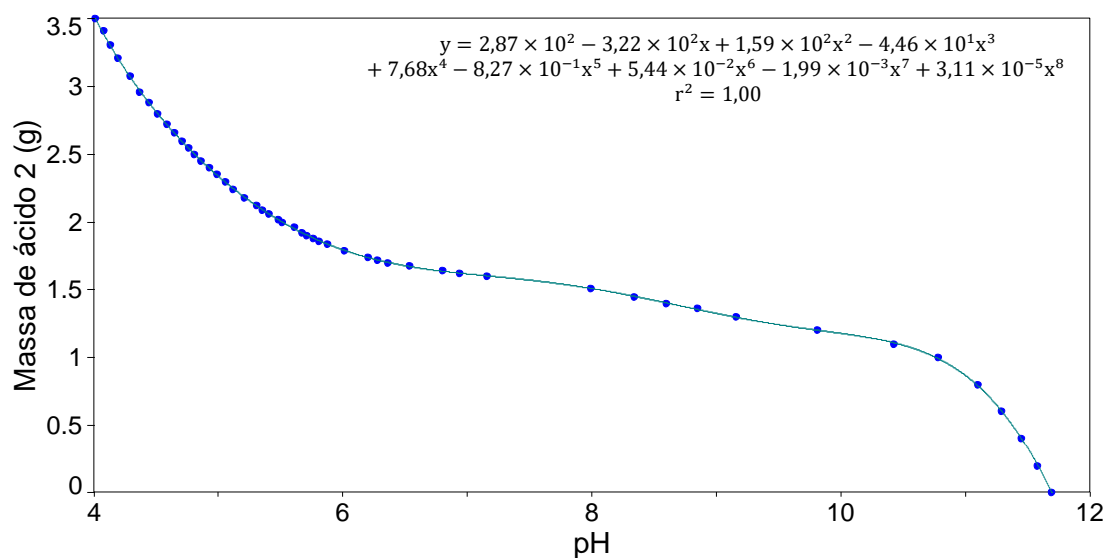


Figura 4.20 - Gráfico da variação da massa de ácido 2 em função do pH da amostra A1 (curva C1). [19]

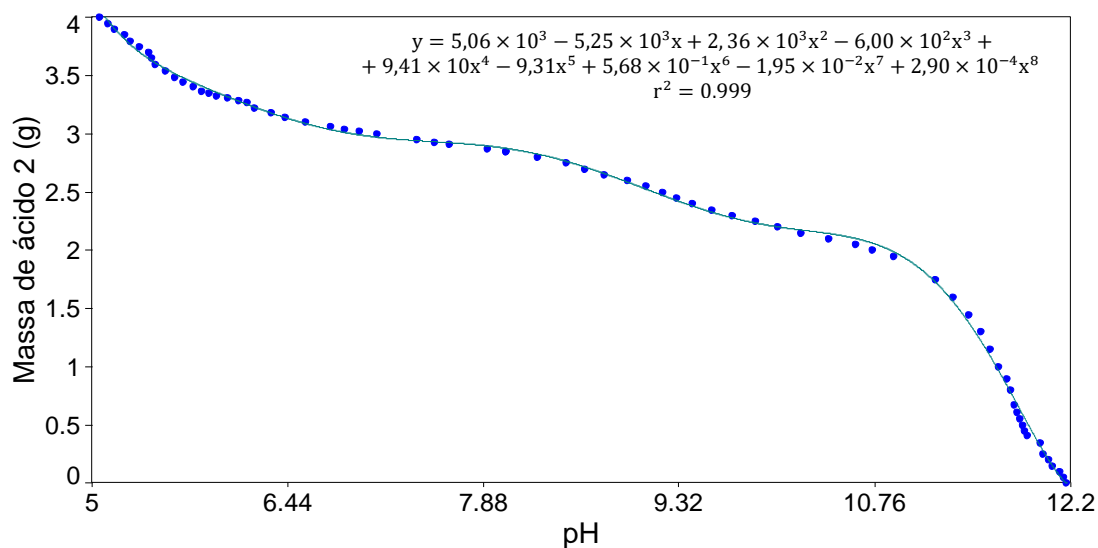


Figura 4.21 - Gráfico da variação da massa de ácido 2 em função do pH da amostra A3 (curva C2). [19]

Na seqüência dos valores previstos de massa de ácido 2 pelas curvas de ajuste C1 e C2 (figuras 4.20 e 4.21, respectivamente), determinou-se para ambas as amostras A1 (QM19 obtido em laboratório) e A3 (QM19 obtido em fábrica), as percentagens em massa de ácido 2 necessárias para o acerto do pH para o valor alvo de 6,30, partindo de um pH inicial de 12.

No gráfico da figura 4.22, observam-se as curvas dos modelos de acerto de pH obtidas nos ensaios com a amostra A1 (modelo M1) e com a amostra A3 (modelo M2). Estas curvas representam a variação da percentagem em massa de ácido 2 requerida no acerto do pH do produto QM19, inicialmente alcalino, para o valor alvo de 6,30. No eixo das abcissas, os valores de pH foram representados de forma decrescente de forma a enfatizar a redução da percentagem de ácido 2 requerida no acerto do pH do produto QM19 para o valor alvo de 6,30, de acordo com o valor de pH inicial não conforme, que geralmente é alcalino.

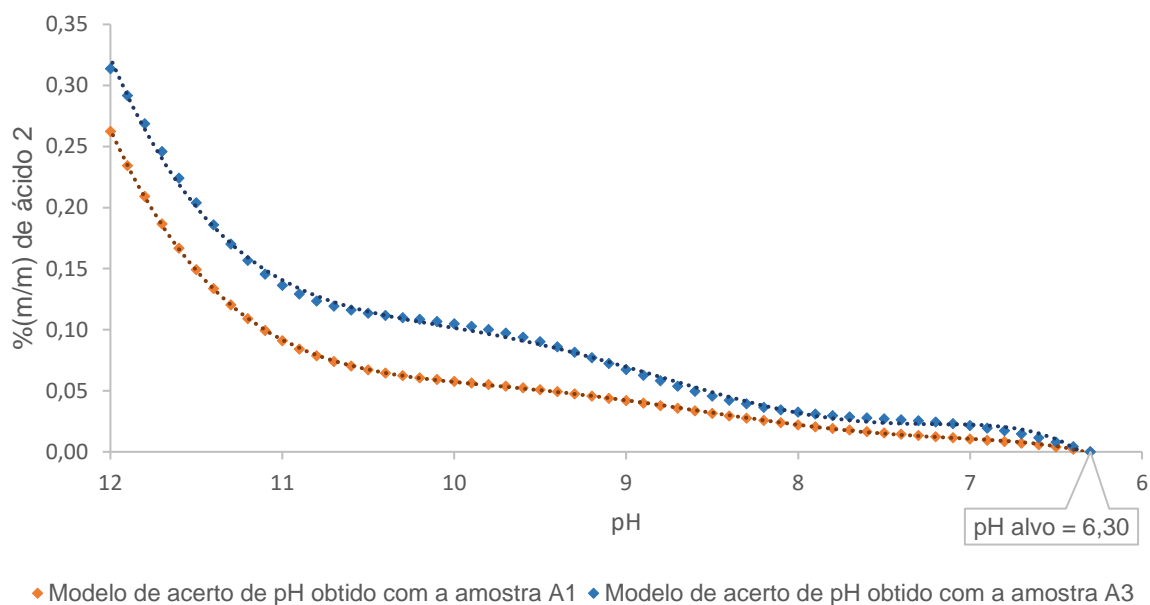


Figura 4.22 - Curvas de variação da porcentagem de ácido 2 requerida no acerto do pH do produto QM19 para o valor alvo de 6,30, obtidas nos ensaios com as amostras A1 e A3.

Os modelos M1 e M2 são polinômios de 8º grau, expressos através das equações (4.1) e (4.2), respetivamente:

Modelo M1:

$$y = -2,95 \times 10^1 + 3,35 \times 10^1x - 1,67 \times 10^1x^2 + 4,70x^3 - 8,11 \times 10^{-1}x^4 + 8,77 \times 10^{-2}x^5 - 5,78 \times 10^{-3}x^6 + 2,12 \times 10^{-4}x^7 - 3,32 \times 10^{-6}x^8, \text{ com } r^2 = 1,00 \quad (4.1)$$

Modelo M2:

$$y = -5,28 \times 10^2 + 5,51 \times 10^2x - 2,49 \times 10^2x^2 + 6,33 \times 10^1x^3 - 9,93x^4 + 9,85 \times 10^{-1}x^5 - 6,02 \times 10^{-2}x^6 + 2,07 \times 10^{-3}x^7 - 3,08 \times 10^{-5}x^8, \text{ com } r^2 = 1,00 \quad (4.2)$$

As curvas de cada modelo apresentaram um bom ajuste aos dados, visto que $r^2 = 1$. Em ambos os modelos, a coordenada x representa o valor de pH inicial do produto QM19 e a coordenada y representa a porcentagem em massa de ácido 2 necessária para ajustar o pH do produto para o valor alvo de 6,30.

Verificou-se que o modelo M1 previu menores porcentagens em massa de ácido 2 para acertar o pH para o valor alvo definido (figura 4.22), sendo este o modelo mais próximo dos valores reais de acerto de lotes deste produto, razão pela qual se considerou mais razoável testar o modelo M1.

4.4.4 Testagem do modelo empírico

O modelo empírico M1 foi testado na segunda parte da amostra produzida em laboratório (amostra A2) e num lote produzido na unidade fabril.

Na tabela 4.21 constam os resultados obtidos do teste do modelo M1, aplicado na amostra A2. A amostra A2 apresentou um pH inicial de 11,60, por isso, de acordo com o modelo M1 esta requeria 0,167% (m/m) de ácido 2 para o acerto do pH até ao valor alvo, cujo valor em massa correspondeu a 1,79 g. Após se adicionar 1,71 g de ácido 2, quantidade muito próxima do valor determinado pelo método, atingiu-se um pH final de 6,25. Na sequência do valor final de pH alcançado ser muito próximo do valor alvo de 6,30, o modelo M1 aparentou estar validado.

Tabela 4.21 - Resultados do teste do modelo M1 na amostra A2 produzida em laboratório.

Parâmetros	Valores
Massa amostra	1070 g
pH inicial	11,60
%(m/m) de ácido 2 prevista	0,167
Massa ácido 2 prevista	1,79 g
Massa ácido 2 adicionada	1,71 g
pH final	6,25

Na tabela 4.22 constam os resultados obtidos do teste do modelo M1, aplicado num lote de 1000 kg produzido em fábrica. Perante o pH inicial de 12,00, de forma a se conseguir alcançar o pH alvo, a percentagem de ácido 2 prevista pelo modelo foi de 0,262% (m/m), que correspondeu a 2,62 kg. Após se adicionar apenas 1,82 kg de ácido 2, atingiu-se um pH de 5,84. Na sequência deste resultado, evidenciou-se que o modelo M1 não foi capaz de cumprir com o objetivo esperado e, dado que o modelo M2 determinou maiores valores de percentagem em massa de ácido 2 para a correção do pH, este modelo também não se adequou ao objetivo pretendido.

Tabela 4.22 - Resultados do teste do modelo M1 num lote produzido em fábrica.

Parâmetros	Valores
Massa do lote	1000 kg
pH inicial	12,00
%(m/m) de ácido 2 prevista	0,262
Massa ácido 2 prevista	2,62 kg
Massa ácido 2 adicionada	1,82 kg
pH final	5,84

4.4.5 Análise das causas da inadequação do modelo empírico

A análise das causas da inadequação do modelo empírico na correção do pH, foi elaborada por meio da construção de um diagrama de causa-e-efeito ou diagrama de Ishikawa, que está esquematizado na figura 4.23.

As principais causas encontradas para o insucesso do modelo se repartem entre as envolventes laboratorial e industrial e no planeamento da experiência.

Os modelos elaborados não incluíram a variável temperatura, visto que o pH de uma solução varia de acordo com a temperatura, apesar de se assumir que a variação é mínima. Provavelmente, o modelo empírico testado poderia ser específico apenas para valores de temperatura próximos do intervalo em que foi realizada a experiência (entre 27,9 e 27,4 °C).

Aquando da testagem do modelo, dever-se-ia ter medido a temperatura da amostra A2 e do lote fabril onde foi testado o modelo M1, e verificar se estas eram o mais semelhante em relação à temperatura da amostra onde foi feita a primeira parte experimental. Relativamente à segunda parte da experiência realizada em laboratório, esta se efetuou num dia consecutivo à primeira parte, por isso assumiu-se que a temperatura da amostra A2 era idêntica à temperatura da amostra A1, possível razão para a adequação do modelo nesse caso. Quanto ao lote fabril, provavelmente a diferença de temperatura era considerável.

Adicionalmente, poderia ter sido feito um estudo da influência do pH em cada fase do processo, e assim se entenderia melhor o comportamento do pH ao longo do processo produtivo. Do mesmo modo, poderia ter sido medido o pH de cada matéria-prima, de forma a apurar se este estava conforme.

As principais causas do incumprimento do modelo, a nível laboratorial, assentaram-se nas imprecisões das medições de pH e das pesagens e na possível contaminação cruzada de amostras. Notificou-se uma certa imprecisão nas pesagens de pequenas quantidades de reagente, particularmente, durante a adição de ácido 2 nas amostras A1 e A3 houve uma certa dificuldade em retirar constantemente pequenos incrementos do reagente.

Outro fator que afetou os resultados da experiência, foi a indicação de diferentes valores de pH entre o medidor portátil e o medidor de pH do laboratório. Esta incoerência nas leituras de pH derivou principalmente da incorporação de bolhas de ar (espuma) no produto durante as etapas de mistura e de homogeneização, as quais conduziram a leituras do pH morosas e menos precisas. A imprecisão das leituras de pH foi mais acentuada quando se utilizou o medidor de pH portátil diretamente no produto semiacabado que se encontrava em agitação dentro do misturador. A agitação se encontrava acionada a fim de dispersar a espuma que se localizava na superfície e, assim, permitir o contacto entre o eletrodo e o produto, ainda com ar incorporado.

Num ensaio obsoleto que se executou em laboratório, a amostra ficou contaminada com partículas da solução de armazenamento do eletrodo, e verificou-se que tal acontecimento influenciou os valores de pH lidos.

No contexto fabril, as principais causas do insucesso do modelo consistiram nos eventuais erros durante as pesagens de matérias-primas, possível excesso de uma das matérias-primas, perdas de matérias-primas, falhas dos operadores, contaminação cruzada do produto gerada pela limpeza insuficiente dos utensílios e recipientes de recolha das matérias-primas.

Outros fatores externos, tais como, as condições desfavoráveis de armazenamento das matérias-primas ou as inconformidades das matérias-primas, podem ter impactado o sucesso da experiência.

De modo adicional, outras variáveis relevantes que deveriam ter sido consideradas para a construção do modelo de correção de pH, se relacionam com os principais fatores que interferem na neutralização de um detergente, tais como a composição do detergente, o tipo de agente neutralizante, o tempo de contacto entre o produto e o agente neutralizante, a temperatura de reação, as reações secundárias, etc. ^[22]

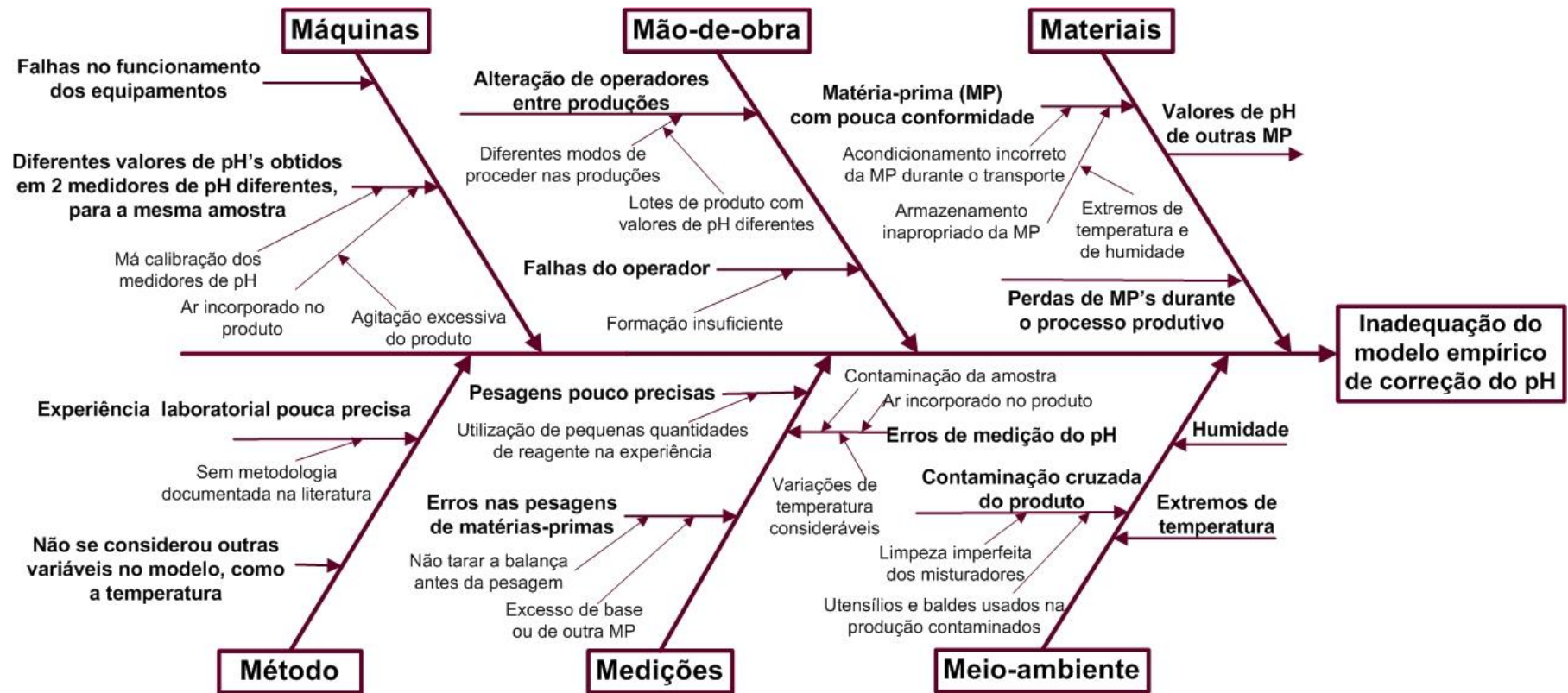


Figura 4.23 - Diagrama de Ishikawa (causa-e-efeito).

Página intencionalmente deixada em branco

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Produto QM01

Relativamente ao produto QM01, um antisséptico à base de iodo, verificou-se que a etapa de dissolução do espessante E1 foi, em média, a mais morosa de todas as etapas de concessão do produto.

A duração da etapa de pesagens não influenciou o processo produtivo, todavia, a precisão adotada em cada pesagem foi crucial para garantir que o produto final cumpria com os requisitos pretendidos. Esta etapa não gerou variabilidade no processo, visto que se observou que as pesagens foram executadas de forma precisa e exata.

Uma dissolução ineficiente dos espessantes E1 e E2 poderá conduzir à formação de grumos no produto que, por sua vez, se desfazem por meio de nova agitação do produto.

As cartas de controlo associadas às características de teor de sólidos, de viscosidade e de teor de iodo foram as que apresentaram um processo sob controlo estatístico.

Apenas o parâmetro da viscosidade apresentou um índice de capacidade C_p (1,52) superior ao valor mínimo recomendado na literatura (1,33), revelando assim que o processo tinha potencial para ser capaz. No entanto, em virtude do índice C_{pk} (0,85) ter sido inferior a 1,33, verificou-se que o processo não será capaz de cumprir com a especificação.

A característica de teor de sólidos apresentou ambos os valores de índices de capacidade C_p (0,80) e C_{pk} (0,72) inferiores a 1,33, o que evidenciou que o processo não será capaz de cumprir com a especificação desta característica.

Em relação à característica de teor de iodo, concluiu-se que o processo estava centrado ($C_p \approx C_{pk}$), porém, constatou-se que o processo não tinha potencial para cumprir com a especificação, visto que os valores dos índices de capacidade C_p e C_{pk} foram inferiores a 1,33.

Todas as características do processo, excluindo a viscosidade, evidenciaram que o processo apresentava uma variabilidade considerável. A maior parte das características do processo descreveram um processo descentrado para o limite superior, exceto o pH e o teor de iodo.

A variabilidade verificada no processo resultou possivelmente das seguintes fontes: utilização de lotes de matérias-primas diferentes na mesma produção; diferentes escalas de produção; dissolução dos espessantes incompleta; matéria-prima defeituosa; condições atmosféricas pouco favoráveis; erros do operador.

As possíveis medidas a implementar no processo, de forma a reduzir a variabilidade do mesmo, incluem o aumento do tempo de agitação após a adição das matérias-primas e durante a homogeneização do produto; a adição de defletores no interior do tanque de mistura; a reposição de água que eventualmente possa evaporar durante o aquecimento do espessante E2. Outra possível abordagem a adotar seria examinar as matérias-primas e apurar a sua conformidade.

Produto QM03

Na sequência da validação do método de determinação do teor de cloro, verificou-se que existem boas condições de repetibilidade para as análises do teor de cloro, visto que os valores de diferença absoluta entre dois resultados consecutivos foi inferior ao limite de repetibilidade obtido (0,35) e que o valor do coeficiente de variação obtido (4,75) foi inferior ao critério de aceitação de 5%.

Em relação ao desinfetante clorado, constatou-se que a temperatura final da reação de dissociação da base influenciou a temperatura do produto final.

Perante a análise do gráfico do decaimento de cloro nos três processos de fabrico analisados, decorridos um mês após a produção, as amostras provenientes dos processos convencional e modificado 1 obtiveram uma perda de 29% de cloro ativo, enquanto a amostra do processo modificado 2 obteve uma perda de 33% de cloro ativo. Após o segundo mês de análise do teor de cloro, o produto resultante do processo modificado 1 demonstrou um maior decaimento em cloro e o produto resultante do processo convencional foi o que revelou ter uma menor taxa de decaimento de cloro.

Face aos resultados do decaimento de cloro nos três processos analisados, constatou-se que a redução da temperatura da solução alcalina realizada na primeira fase dos processos modificados, conduziu a um maior decaimento de cloro durante os 6 meses de armazenamento. No entanto, esperava-se que as alterações realizadas ao processo produtivo do QM03 (processos modificados) conduzissem a um menor decaimento de cloro.

Detetou-se que o teor de cloro ficou fora de especificação durante o seu período de validade, o que revelou a existência de uma ou mais causas que interferiram na estabilidade do cloro. O sucedido deveu-se provavelmente ao facto da temperatura de armazenamento não se ter mantido fresca o suficiente ao longo dos 6 meses de armazenamento. Adicionalmente, a quantidade de amostra analisada era pequena, relativamente às quantidades que são embaladas de produto para os clientes, e caso a amostra fosse de maior dimensão as conclusões poderiam ser diferentes. Contudo, outras causas não identificadas poderão ter influenciado o rápido decaimento de cloro.

O facto da ANOVA de um fator não incluir a covariável tempo, influenciou tanto o incumprimento da adequação do modelo, como o incumprimento da validação dos seus pressupostos. Não foi possível

aplicar os modelos da ANOVA nem da ANCOVA com uma regressão linear incorporada, visto que estes não cumpriram os pressupostos básicos de uma análise de variância. No entanto, após a incorporação de uma regressão polinomial quadrática no modelo de análise de covariância, verificou-se que os pressupostos eram cumpridos e o modelo obteve um melhor ajuste aos dados observados.

Após ter sido aplicado a ANCOVA com regressão polinomial quadrática, verificou-se que existem evidências estatísticas de que o tipo de processo influenciou significativamente os valores de teor de cloro, mesmo após o ajuste dos valores para o mês em que se efetuou a análise. Evidenciou-se também que o teor de cloro diminui ao longo do tempo de análise (6 meses), em todos os processos analisados, sob a forma de uma curva quadrática.

Produto QM19

Relativamente ao detergente de loiça, constatou-se que a maior variação de temperatura ocorreu após a reação ácido-base (3ª etapa de fabrico), cujos valores obtidos nos fabricos em laboratório e em fábrica foram 5,5 e 5,2 °C, respetivamente. Notificou-se que a diferença de temperatura do produto obtido em fábrica (33 °C) face à temperatura ambiente (23 °C) foi considerável, embora não tivesse influenciado no ajuste de viscosidade. Neste sentido, sugere-se que a análise de todos os parâmetros de controlo de qualidade da amostra de produto seja feita à temperatura ambiente (e sem incorporação de ar no produto), o que por sua vez, já é um procedimento vigente na determinação da densidade e da viscosidade.

Na sequência dos resultados das reanálises de pH de outros lotes do produto QM19, constatou-se que o pH tem tendência a aumentar ao longo do tempo e verificou-se que quando o pH inicial foi superior a 7,35, o pH do produto tendeu a ficar em inconformidade (superior à especificação máxima de pH = 8) bem antes de terminar o período de validade (12 meses).

Uma sugestão de trabalho futuro será a realização de um novo estudo da estabilidade do pH no produto, ao longo do período de validade de 12 meses e tentar construir um modelo matemático que possa prever a estabilidade do produto ao longo da validade do mesmo.

Nos ensaios realizados de monitorização da temperatura ao longo do processo produtivo, dever-se-ia ter monitorizado em simultâneo o pH, tendo em conta que este foi o parâmetro qualitativo do produto que se pretendeu otimizar.

O ar incorporado no produto influenciou as medições de pH, pois impactou o desempenho do eletrodo, a estabilidade da medição e a precisão geral dos dados. De forma a melhorar a precisão e a confiabilidade das leituras de pH do produto, deve-se garantir que a amostra recolhida não contenha ar incorporado e se encontre a uma temperatura próxima da temperatura ambiente. Uma solução para o ar incorporado será a implementação do método de desgaseificação por ultrassons, que permite a remoção das bolhas de ar incorporadas na amostra.

Através do modelo M1 (obtido através de uma produção laboratorial), conseguiu-se corrigir o valor de pH de uma amostra produzida em laboratório, para um valor muito próximo do valor alvo de 6,30 (pH obtido foi de 6,25). Contudo, este modelo não foi capaz de cumprir com o acerto do pH de um lote da produção, visto que determinou maiores valores de percentagem em massa de ácido 2 para a correção do pH (pH obtido foi de 5,84 quando foi adicionado apenas 0,182% (m/m) de ácido e o modelo previu a adição de 0,262% (m/m) de ácido 2). Atendendo que o acerto do pH em produção era o objetivo pretendido, conclui-se que este modelo não se adequou.

As principais causas do incumprimento do modelo empírico, incluem: a imprecisão das medições de pH; não se ter contabilizado a temperatura na execução do modelo, visto que o pH de uma solução varia de acordo com a temperatura, apesar de se assumir que esta é mínima; imprecisão nas pesagens de pequenas quantidades de reagente; erros de pesagens de matérias-primas; a indicação de diferentes valores de pH entre o medidor portátil e o medidor de pH do laboratório, devido à incorporação de ar no produto.

As correções do pH podem não ser um problema inerente do processo produtivo, mas sim uma etapa essencial que faz parte do processo. Porém, este ajuste do parâmetro de pH não se encontra enquadrado na formulação do produto, uma vez que depende das fontes de variabilidade do processo que influenciam o pH e a neutralização do produto. Neste sentido, outro aspeto que poderia ser ponderado seria a neutralização do produto, nomeadamente os fatores que influenciam diretamente a neutralização, tais como, os valores de pH de cada uma das matérias-primas (incluindo o da água, tensoativos, etc.), a temperatura de reação, as reações secundárias, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - QUIMISERVE - Químicos e Serviços Lda., *Quem Somos*, consultado a 01/03/2024 em: <http://www.quimiserve.pt/pt/>.
- [2] - A.I.S.E., *Detergents*, consultado a 14/04/2024 em: <https://aise.eu/priorities/product-stewardship/detergents/>.
- [3] - Chemical Safety Facts, *The Crucial Role of Disinfectant Use in Public Spaces*, consultado a 14/04/2024 em: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/health-and-safety/>.
- [4] - Waldhoff, H., Spilker, R., *Handbook of Detergents, Part C: Analysis*, Surfactant Science Series, volume 123, 1st ed., Taylor & Francis Group, New York, 2004.
- [5] - Daltin D., *Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações*, 2ª edição, Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 2011.
- [6] - Broze, G., *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Surfactant Science Series, volume 82, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [7] - McDonnell, G., Russell, A. D., *Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance*, Clinical Microbiology Reviews, 12(1), p.147-179, 1999.
- [8] - Montgomery, D. C., *Introduction to Statistical Quality Control*, 6th edition, John Wiley & Sons, New York, 2009.
- [9] - Pereira, Z. L., Requeijo, J. G., *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*, 2ª edição, Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [10] - International Organization for Standardization, *ISO 7870-2:2013: Control charts - Part 2: Shewhart control charts*, 1st ed., Geneva: ISO, 2013.
- [11] - Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 8th ed., John Wiley & Sons, New York, 2013.
- [12] - QUIMISERVE - Químicos e Serviços Lda., IT.PC03.11 - *Instrução de Trabalho para a determinação do teor de iodo*, Manual técnico (Documento interno), Lisboa: QUIMISERVE, 2019.
- [13] - QUIMISERVE - Químicos e Serviços Lda., IT.PC03.12 - *Instrução de Trabalho para a determinação do teor de cloro*, Manual técnico (Documento interno), Lisboa: QUIMISERVE, 2019.
- [14] - Huber, L., *Validation of Analytical Methods*, Agilent Technologies Printed in Germany, Publication Number 5990-5140EN, 2010.
- [15] - RELACRE, *Guia Relacre 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*, Lisboa, 2000, consultado a 07/09/2023 em: <https://www.relacre.pt/pt/commissionsandpublications/publications/>.
- [16] - Minitab, LLC, *Minitab@19.2, 64-bit*, Software, 2019, disponível em <https://www.minitab.com>.

- [17] - Minitab, LLC, *Suporte ao Minitab*, consultado a 11/02/2024 em: <https://support.minitab.com/>
- [18] - Miot, H. A., *Avaliação da normalidade dos dados em estudos clínicos e experimentais*, J. Vasc. Bras. 16(2), p. 88-91, 2017: <https://doi.org/10.1590/1677-5449.041117>.
- [19] - Systat Software Inc., *TableCurve® 2D 5.01*, Software, 2005, disponível em <https://systatsoftware.com/tablecurve-2d/>.
- [20] - ICON PROCESS CONTROLS, *Unveiling the Impact of Air Bubbles on pH Sensors: Challenges and Solutions*, consultado a 03/09/2024 em <https://iconprocon.com/blog-post/unveiling-the-impact-of-air-bubbles-on-ph-sensors-challenges-and-solutions/>.
- [21] - BIOCHEMIE, *Desgaseificação Ultrassônica para Fase Móvel de HPLC*, consultado a 16/12/2024 em: <https://biochemie.com.br/quimica-analitica/desgaseificacao-ultrassonica-para-fase-movel-de-hplc/>.
- [22] - Schott, H., *Colloid and Surface Chemistry of Detergents: Theory and Practice*, CRC Press, 2001.

Anexo A - Dados para a construção dos diagramas de Pareto

Neste anexo apresentam-se as tabelas com os dados utilizados para obter os resultados referidos no capítulo 4.1.

Os dados utilizados para a construção do diagrama de Pareto referente ao número de lotes não conformes que foram sujeitos a acerto estão mencionados na tabela A.1.

Tabela A.1 - Dados para a construção do diagrama de Pareto referente aos lotes não conformes corrigidos.

Produtos	Nº de lotes sujeitos a acertos	Frequência relativa (%)	Frequência relativa acumulada (%)
QM19	21	21,9	21,9
QM06	15	15,6	37,5
QM18	10	10,4	47,9
QM20	9	9,4	57,3
QM21	9	9,4	66,7
QM09	9	9,4	76,0
QM08	8	8,3	84,4
QM05	6	6,3	90,6
QM16	6	6,3	96,9
QM07	3	3,1	100,0
Total	96	100	-

Na tabela A.2 estão mencionados os dados utilizados para a elaboração do diagrama de Pareto referente ao número total de lotes dos produtos com lotes não conformes corrigidos.

Tabela A.2 - Dados para a construção do diagrama de Pareto referente ao número total de lotes dos produtos com lotes não conformes corrigidos.

Produtos	Nº Lotes total	Frequência relativa (%)	Frequência relativa acumulada (%)
QM19	26	17,1	17,1
QM18	25	16,4	33,6
QM09	19	12,5	46,1
QM06	16	10,5	56,6
QM08	16	10,5	67,1
QM20	11	7,2	74,3
QM21	11	7,2	81,6
QM05	11	7,2	88,8
QM16	11	7,2	96,1
QM07	6	3,9	100,0
Total	152	100	-

Na tabela A.3 estão mencionados os dados utilizados para a elaboração do diagrama de Pareto referente ao número de lotes dos 15 produtos mais produzidos em 2022 na empresa.

Tabela A.3 - Dados para a construção do diagrama de Pareto referente ao número de lotes dos 15 produtos mais produzidos em 2022.

Produtos	Nº de lotes	Frequência relativa (%)	Frequência relativa acumulada (%)
QM22	94	20,4	20,4
QM23	58	12,6	33,0
QM01	39	8,5	41,4
QM24	39	8,5	49,9
QM25	32	6,9	56,8
QM02	28	6,1	62,9
QM26	27	5,9	68,8
QM03	26	5,6	74,4
QM27	22	4,8	79,2
QM28	20	4,3	83,5
QM29	17	3,7	87,2
QM30	16	3,5	90,7
QM31	15	3,3	93,9
QM32	14	3,0	97,0
QM33	14	3,0	100,0
Total	461	100	-

Anexo B - Dados referentes ao produto QM01

Este anexo apresenta as primeiras cartas de controlo implementadas para cada parâmetro de controlo de qualidade do QM01, nas quais se confirmou duas causas especiais de variação (pontos 32 e 33). Adicionalmente, neste anexo são referidas as regras para detetar padrões não aleatórios em cartas de controlo.

Na figura B.1 encontram-se as cartas de controlo X – MR referente aos valores de pH, desconsiderando os acertos realizados ao produto neste parâmetro. Verificou-se claramente que existiam pontos abaixo do limite inferior de especificação, constatando-se que o limite inferior de controlo se situava abaixo do limite inferior de especificação. Os pontos 32, 33, 35 e 37 estavam fora dos limites de controlo na carta de observações individuais. Os pontos 35 e 37 estavam fora dos limites de controlo na carta de amplitudes móveis.

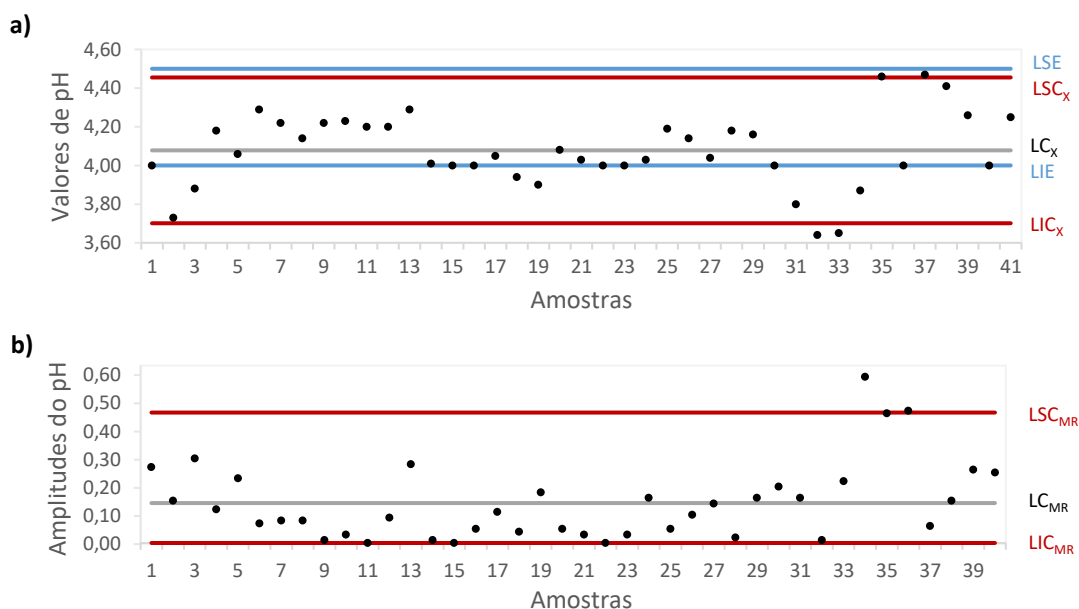


Figura B.1 - Cartas de controlo X|MR do pH; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Legenda: LSE - limite superior de especificação; LIE - limite inferior de especificação.

Na figura B.2 encontram-se as cartas de controlo X – MR referente aos valores de pH a 1% (m/m). Observou-se que o limite superior de controlo estava acima do limite superior de especificação.

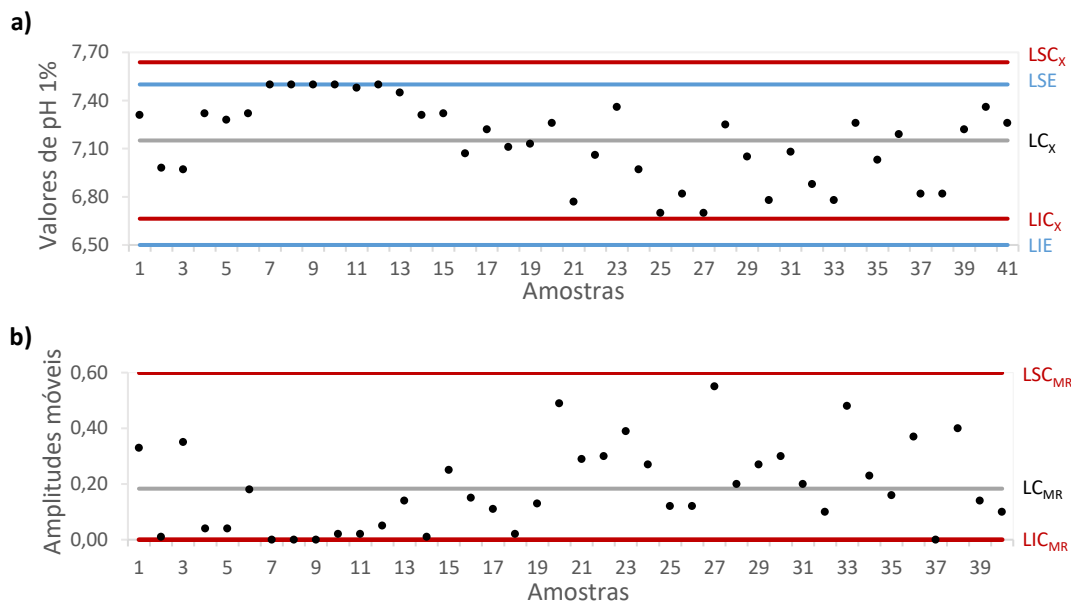


Figura B.2 - Cartas de controlo X|MR do pH a 1% (m/m); a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura B.3 encontram-se as cartas de controlo X – MR referente à característica de teor de sólidos. Observou-se que os limites de especificação estavam dentro dos limites de controlo.

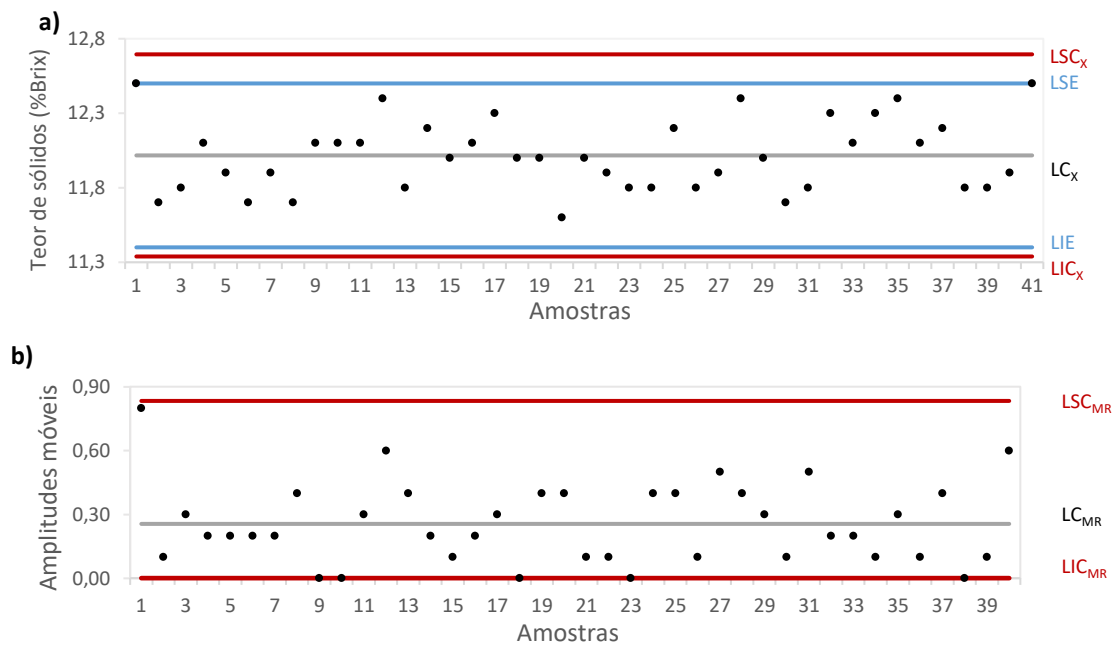


Figura B.3 - Cartas de controlo X|MR do teor de sólidos; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura B.4 encontram-se as cartas de controlo X – MR referente aos valores de densidade. Notificou-se que o limite superior de controlo estava acima do limite superior de especificação, sendo que o processo se encontrava descentrado para o limite superior de especificação. Nestas cartas não se detetou nenhuma possível causa especial de variação.

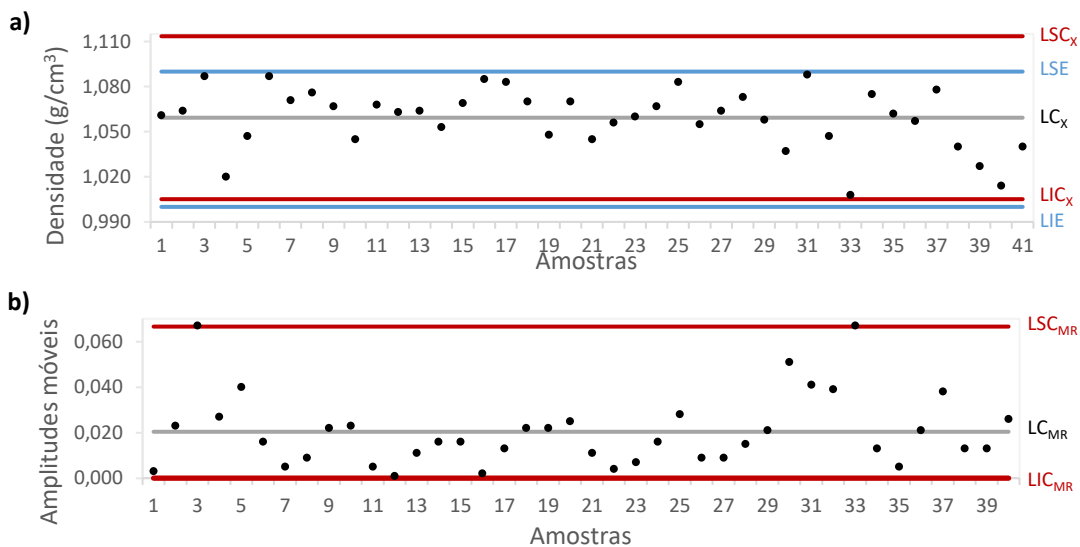


Figura B.4 - Cartas de controlo X|MR da densidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura B.5 encontram-se as cartas de controlo X – MR referente à característica da viscosidade. Verificou-se que o limite superior de controlo é aproximadamente igual ao limite superior de especificação. Os pontos 2, 22 e 24 estavam fora dos limites de controlo na carta de observações individuais. Os pontos 2 e 36 estavam fora dos limites de controlo na carta de amplitudes móveis. Para além da incidência da regra 1 da deteção de causas especiais, constatou-se a ocorrência das regras 3 e 6 que revelam a existência de um padrão não aleatório.

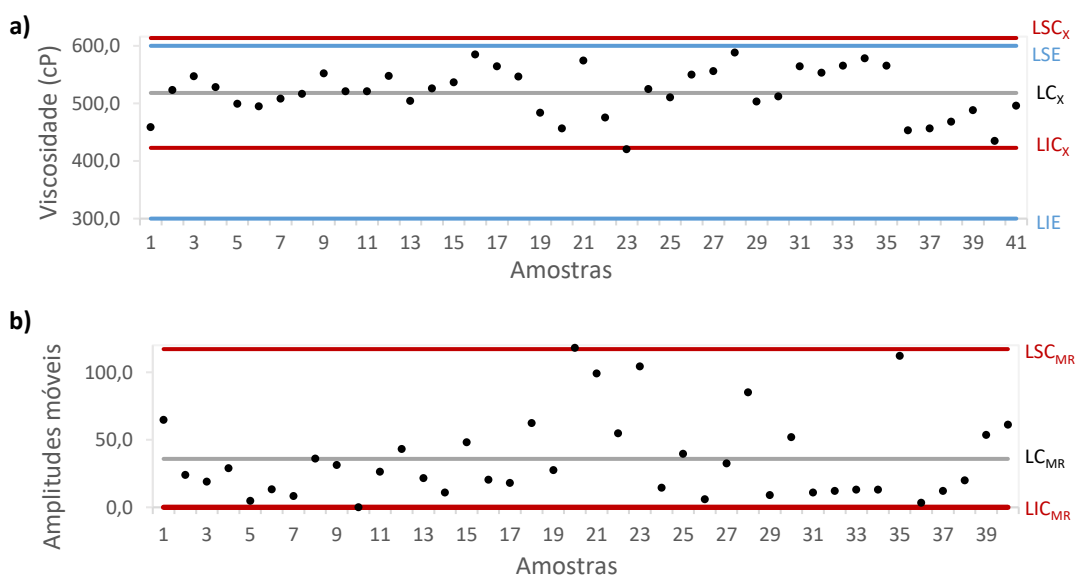


Figura B.5 - Cartas de controlo X|MR da viscosidade; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

Na figura B.6 encontram-se as cartas de controlo X – MR referente à característica de teor de iodo. Verificou-se que os limites de controlo coincidem com os limites de especificação. Detetou-se a ocorrência das regras 5 e 6 que revelam a existência de um padrão não aleatório.

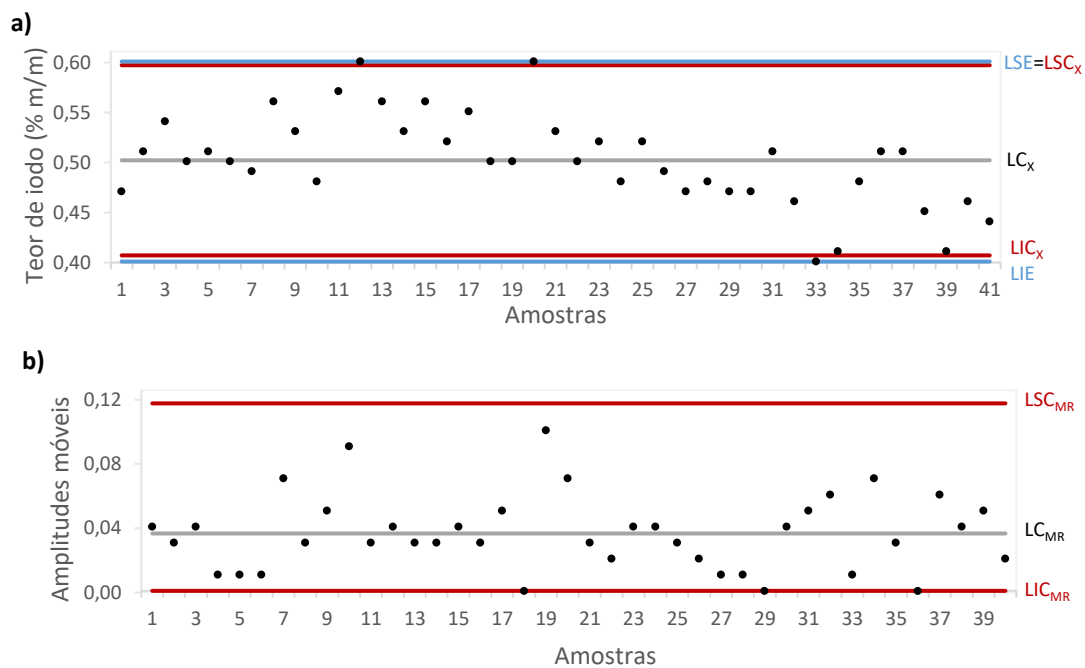
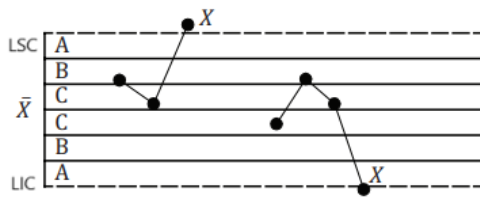
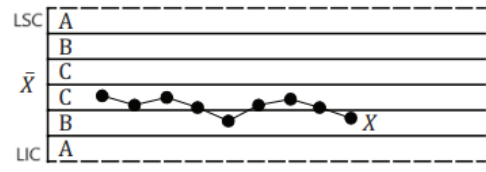


Figura B.6 - Cartas de controlo X|MR do teor de iodo; a) Carta de observações individuais; b) Carta das amplitudes móveis.

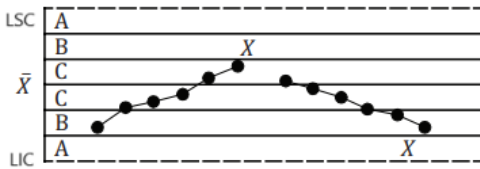
Na figura B.7 são apresentadas as regras de decisão para detetar padrões não aleatórios em cartas de controlo.



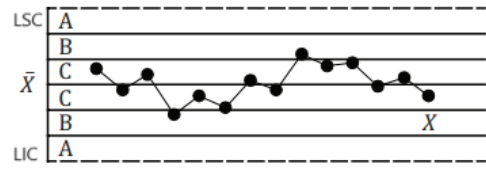
Regra 1: Um ponto para além da zona A, isto é, fora dos limites de controlo.



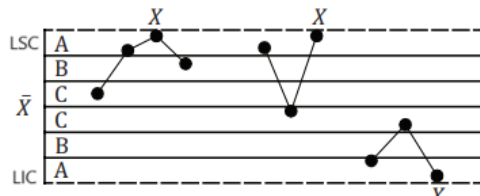
Regra 2: Nove pontos consecutivos na zona C ou para além da zona C do mesmo lado da linha central.



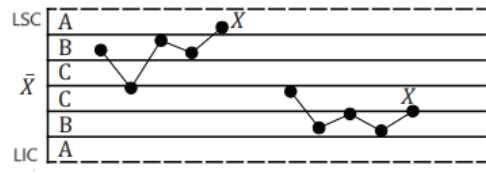
Regra 3: Seis pontos consecutivos no sentido ascendente ou descendente.



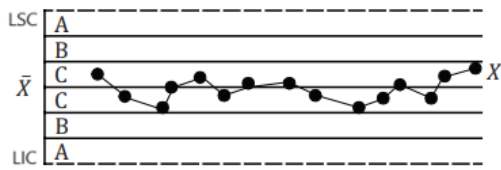
Regra 4: Catorze pontos consecutivos crescendo e decrescendo alternadamente.



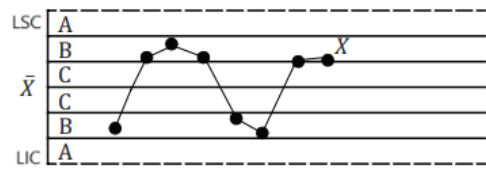
Regra 5: Dois de três pontos consecutivos na zona A, do mesmo lado da linha central.



Regra 6: Quatro de cinco pontos consecutivos na zona B ou A, do mesmo lado da linha central.



Regra 7: Quinze pontos consecutivos na zona C acima e abaixo da linha central.



Regra 8: Oito pontos consecutivos de ambos os lados da linha central, sem nenhum na zona C.

Figura B.7 - Regras de decisão para detetar padrões não aleatórios em cartas de controlo (Adaptado de ISO 7870-2:2013(E)).

Anexo C - Dados referentes ao produto QM03

Nas tabelas C.1, C.2 e C.3 estão mencionados os dados das determinações do teor de cloro ativo dos produtos QM03 resultantes dos processos convencional, modificado 1 e modificado 2, respectivamente.

Tabela C.1 - Dados das análises do teor de cloro para o processo convencional.

Mês	Ensaio	Massa de amostra (g)	Volume de titulante (ml)	Cloro ativo % (m/m)	Cloro ativo, média % (m/m)	Desvio-padrão	Decaimento de cloro	Temperatura (°C)
0	1º	0,540	4,0	2,63	-	-	0%	-
1	1º	0,503	2,7	1,90	1,87	0,0415	29%	19,0
	2º	0,519	2,7	1,84				
2	1º	0,551	1,9	1,22	1,23	0,0167	53%	16,0
	2º	0,569	2,0	1,25				
3	1º	0,503	1,6	1,13	1,13	0,0023	57%	16,0
	2º	0,536	1,7	1,12				
4	1º	0,526	1,2	0,81	0,78	0,0416	70%	16,0
	2º	0,520	1,1	0,75				
5	1º	0,501	0,7	0,50	0,52	0,0317	80%	15,0
	2º	0,525	0,8	0,54				
6	1º	0,501	0,4	0,28	0,24	0,0544	91%	16,0
	2º	0,516	0,3	0,21				

Tabela C.2 - Dados das análises do teor de cloro para o processo modificado 1.

Mês	Ensaio	Massa de amostra (g)	Volume de titulante (ml)	Cloro ativo % (m/m)	Cloro ativo, média % (m/m)	Desvio-padrão	Decaimento de cloro	Temperatura (°C)
0	1º	0,509	3,5	2,44	2,42	0,03	0%	-
	2º	0,517	3,5	2,40				
1	1º	0,504	2,5	1,76	1,73	0,05	29%	-
	2º	0,503	2,4	1,69				
2	1º	0,508	1,5	1,05	1,03	0,02	57%	26,0
	2º	0,523	1,5	1,02				
3	1º	0,508	0,7	0,49	0,49	0,002	80%	22,0
	2º	0,505	0,7	0,49				
4	1º	0,502	0,5	0,35	0,35	0,010	86%	20,0
	2º	0,524	0,5	0,34				
5	1º	0,501	0,2	0,14	0,14	0,00	94%	15,0
	2º	0,513	0,2	0,14				
6	1º	0,502	0,1	0,07	0,07	0,00	97%	15,0
	2º	0,505	0,1	0,07				

Tabela C.3 - Dados das análises do teor de cloro para o processo modificado 2.

Mês	Ensaio	Massa de amostra (g)	Volume de titulante (ml)	Cloro ativo % (m/m)	Cloro ativo, média % (m/m)	Desvio-padrão	Decaimento de cloro	Temperatura (°C)
0	1º	0,509	3,6	2,51	2,43	0,10	-	
	2º	0,526	3,5	2,36				
1	1º	0,540	2,5	1,64	1,63	0,02	33%	-
	2º	0,528	2,4	1,61				
2	1º	0,504	1,5	1,06	1,08	0,04	56%	26,0
	2º	0,544	1,7	1,11				
3	1º	0,516	0,9	0,62	0,62	0,001	75%	22,0
	2º	0,515	0,9	0,62				
4	1º	0,517	0,7	0,48	0,45	0,05	82%	19,0
	2º	0,511	0,6	0,42				
5	1º	0,512	0,4	0,28	0,28	0,00	89%	15,0
	2º	0,510	0,4	0,28				
6	1º	0,547	0,2	0,13	0,13	0,00	95%	15,0
	2º	0,542	0,2	0,13				

Anexo D - Dados referentes ao produto QM19

Na seguinte tabela mencionam-se os valores lidos de pH e de temperatura perante a adição de ácido 2 no produto QM19 produzido em laboratório (amostra A1), para os quais se registou os valores de massa adicionada.

Tabela D.1 - Registos dos valores de pH e temperatura perante as adições de ácido 2 ao produto QM19 produzido em laboratório.

Massa de ácido 2 (g)	pH	Temperatura (°C)
0,00	11,69	27,9
0,20	11,58	27,7
0,40	11,45	27,7
0,60	11,29	27,6
0,80	11,10	27,6
1,00	10,78	27,5
1,10	10,43	27,5
1,20	9,81	27,5
1,30	9,16	27,4
1,36	8,85	27,4
1,40	8,60	27,3
1,45	8,34	27,3
1,51	7,99	27,3
1,60	7,16	27,3
1,62	6,94	27,3
1,64	6,80	27,3
1,68	6,54	27,3
1,70	6,36	27,3
1,72	6,28	27,3
1,74	6,20	27,3
1,79	6,01	27,3
1,84	5,88	27,3
1,86	5,81	27,3
1,88	5,76	27,3
1,90	5,71	27,3
1,92	5,67	27,4
1,96	5,61	27,4
2,00	5,51	27,4
2,02	5,48	27,4

Massa de ácido 2 (g)	pH	Temperatura (°C)
2,06	5,41	27,4
2,09	5,35	27,4
2,12	5,31	27,4
2,18	5,21	27,4
2,24	5,12	27,4
2,30	5,06	27,4
2,35	4,99	27,4
2,40	4,93	27,4
2,45	4,86	27,4
2,50	4,81	27,4
2,55	4,76	27,4
2,60	4,71	27,4
2,66	4,65	27,4
2,72	4,59	27,4
2,80	4,51	27,3
2,88	4,44	27,4
2,96	4,37	27,4
3,08	4,29	27,4
3,21	4,19	27,4
3,31	4,13	27,4
3,41	4,08	27,3
3,50	4,01	27,4

Na tabela D.2 mencionam-se os valores lidos de pH em função da adição de ácido 2 na amostra de produto QM19 produzido em fábrica (amostra A3), para os quais se registou os valores de massa adicionada. Durante o ensaio a temperatura da amostra permaneceu a 18,5 °C.

Tabela D.2 - Registos dos valores de pH perante as adições de ácido 2 ao produto QM19 produzido em fábrica.

Massa de ácido 2 (g)	pH
0,00	12,17
0,05	12,15
0,10	12,12
0,15	12,07
0,20	12,04
0,25	12,00
0,35	11,98
0,41	11,88
0,45	11,86
0,50	11,85
0,55	11,83
0,61	11,81
0,67	11,79
0,80	11,76
0,90	11,73
1,00	11,67
1,15	11,61
1,30	11,54
1,45	11,45
1,60	11,34
1,75	11,21
1,95	10,90
2,00	10,74
2,05	10,62
2,10	10,42
2,15	10,22
2,20	10,05
2,25	9,88
2,30	9,71
2,35	9,56
2,40	9,42
2,45	9,30
2,50	9,20
2,55	9,08
2,60	8,94
2,65	8,77
2,70	8,63

Massa de ácido 2 (g)	pH
2,75	8,49
2,80	8,28
2,85	8,05
2,87	7,91
2,91	7,63
2,93	7,52
2,95	7,39
3,00	7,10
3,02	6,97
3,04	6,86
3,06	6,76
3,10	6,57
3,14	6,42
3,18	6,32
3,22	6,20
3,27	6,14
3,29	6,08
3,31	6,00
3,33	5,92
3,35	5,86
3,37	5,81
3,41	5,75
3,45	5,67
3,49	5,61
3,54	5,54
3,60	5,47
3,65	5,44
3,70	5,42
3,75	5,35
3,80	5,28
3,85	5,24
3,90	5,17
3,95	5,12
4,00	5,06



2024

MARIA DOMBELE

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PRODUTIVOS NUMA INDÚSTRIA DE DETERGENTES