AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE E DA REPETIBILIDADE DE MEDIÇÕES DE pH POR CARTAS DE CONTROLE $\bar{X}$ E S

Vinícius Ferraz Soffiett, Lucimara Ribeiro Venial, Flaviane Mendonça Ambrozim, Poliany de Oliveira Barbosa, Heitor Barbieiri do Nascimento, Maristela de Araújo Vicente, Maria de Fátima Pereira dos Santos

Universidade Federal do Espírito Santo/Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Rodovia Governador Mário Covas, Km 60, s/n, Bairro Litorâneo, 29932-540, São Mateus-ES, Brasil, viniciussoffiett@gmail.com

Resumo
Este trabalho avaliou a estabilidade temporal e a repetibilidade de medições de pH por meio de cartas de controle $\bar{X}$ e S, utilizando água destilada e solução de Tween 5% como soluções de monitoramento ao longo de 11 dias, com seis réplicas por dia. Na água destilada, a grande média foi 6,00, com variabilidade relativa de 4,32% e sinal no Dia 7 acima do limite superior da carta $\bar{X}$. Na solução de Tween 5%, a grande média foi 3,97, com variabilidade relativa de 0,92%, sinais nos Dias 3 e 7 na carta $\bar{X}$ e no Dia 11 na carta S. A interpretação conjunta das cartas permitiu distinguir alterações no nível médio de mudanças na dispersão intradia, com a solução de Tween 5% apresentando menor variabilidade relativa ao longo do período. Os resultados demonstram a utilidade das cartas $\bar{X}$ e S para o acompanhamento sistemático de sistemas de medição de pH.
Palavras-chave: Cartas de controle. Medição de pH. Estabilidade temporal. Repetibilidade. Controle estatístico de processo.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

A confiabilidade de resultados analíticos depende da capacidade de um sistema de medição produzir respostas suficientemente estáveis e repetíveis durante sua utilização. A calibração fornece uma condição inicial de adequação, mas não substitui o acompanhamento do comportamento do sistema ao longo do tempo. Em rotinas laboratoriais, pequenas alterações de resposta podem surgir entre diferentes dias de medição, tornando necessária a utilização de ferramentas capazes de distinguir a variabilidade esperada de sinais que indiquem mudanças específicas no processo de medição (Montgomery, 2013; Silva et al., 2022).

O controle estatístico de processo (CEP) oferece uma abordagem quantitativa para esse acompanhamento. Entre suas ferramentas, as cartas de controle permitem avaliar sequências de resultados obtidos em ordem temporal e verificar se a variabilidade observada permanece compatível com o comportamento previamente estabelecido do sistema (Sałaciński; Chrzanowski; Chmielewski, 2023; Zwetsloot; Jones-Farmer; Woodall, 2024). Sua aplicação em medições laboratoriais é particularmente útil porque fornece uma representação gráfica simples, porém estatisticamente fundamentada, da evolução do desempenho analítico.

As cartas $\bar{X}$ e S são apropriadas quando as observações são organizadas em subgrupos de medições repetidas. A carta $\bar{X}$ acompanha o comportamento das médias dos subgrupos e, portanto, é sensível a alterações no nível central da resposta (Teoh et al., 2025), enquanto a carta S monitora os desvios padrão dos mesmos subgrupos e permite acompanhar a variabilidade interna das medições. A interpretação conjunta das duas cartas é relevante porque uma mudança na média pode ocorrer sem aumento simultâneo da dispersão, assim como uma perda de repetibilidade pode ocorrer sem deslocamento expressivo do valor médio (Huang, 2021).

No caso de medições de pH, a estabilidade do sistema de medição é importante para a confiabilidade de comparações realizadas em diferentes momentos. A resposta observada resulta da interação entre o eletrodo, o meio analisado e as condições de medição. Por esse motivo, a avaliação temporal das médias e da dispersão das leituras pode fornecer informação adicional à simples inspeção de valores individuais, permitindo reconhecer dias em que o comportamento do conjunto de réplicas se afasta do padrão predominante (Silva *et al.*, 2022). A escolha de duas soluções com comportamento

distinto também permite avaliar como a matriz de medição se relaciona com a variabilidade observada. Neste trabalho, água destilada e solução de tween 5% foram utilizadas como soluções de monitoramento, sem atribuição de caráter metrológico de material de referência. A comparação entre elas foi conduzida com base no comportamento estatístico das medições durante o período observado.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade temporal e a repetibilidade de medições de pH realizadas em água destilada e solução de Tween 5%, empregando cartas de controle $\bar{X}$ e S ao longo de onze dias de monitoramento.

Metodologia

As medições de pH foram realizadas por eletrodo de vidro combinado Metrohm (6.0258.600) em medidor de pH 913 (Metrohm) em amostras de água destilada e de solução de tween 5%, durante onze dias distintos. Em cada dia de monitoramento, foram obtidas seis leituras consecutivas de pH para cada uma das amostras. Cada conjunto diário de seis leituras foi considerado um subgrupo racional, de modo que cada amostra foi representada por 66 observações distribuídas em 11 subgrupos ao longo do tempo.

Para cada dia de medição foram calculados a média aritmética (pH médio), o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV) das seis réplicas. A média diária foi utilizada como estatística de entrada da carta $\bar{X}$ e o desvio padrão diário foi utilizado na carta S. Essa organização preserva simultaneamente duas dimensões do desempenho do sistema: a posição média das leituras em cada dia e a dispersão observada entre as réplicas realizadas sob uma mesma condição temporal.

A linha central (LC) da carta $\bar{X}$ corresponde à grande média ($\bar{\bar{X}}$), calculada pela média das onze médias diárias e, da mesma maneira, a linha central da carta S corresponde à média dos desvios padrão ($\bar{S}$). O limite inferior de controle (LIC) foi determinado pelas Equações 1 e 3 e o limite superior de controle (LSC) foi calculado pelas Equações 2 e 4.

$$LIC(\bar{X}) = \acute{X} - A_3 \cdot \bar{S} \quad (1)$$

$$LSC(\bar{X}) = \acute{X} + A_3 \cdot \bar{S} \quad (2)$$

$$LIC(S) = B_3 \cdot \bar{S} \quad (3)$$

$$LSC(S) = B_4 \cdot \bar{S} \quad (4)$$

Para subgrupos de tamanho n igual a 6, foram adotadas as constantes A3 = 1,29, B3 = 0,03 e B4 = 1,97, mantendo-se a precisão integral dessas constantes nos cálculos computacionais. A escolha do modelo de cartas $\bar{X}$-S, das equações de cálculo dos limites de controle e das constantes correspondentes ao tamanho do subgrupo foi baseada em Montgomery (2013).

Como medida sintética da variabilidade relativa ao longo do período, calculou-se a razão percentual entre $\bar{S}$ e $\bar{\bar{X}}$. Adicionalmente, o coeficiente de variação (CV) foi calculado separadamente em cada dia de medição, permitindo comparar a repetibilidade intradia entre os dois tipos de amostra. Pontos acima do LSC ou abaixo do LIC foram classificados como sinais de causas especiais de variação. A presença desses sinais foi interpretada estatisticamente, sem atribuição de causa específica na ausência de investigação experimental adicional. Os cálculos foram realizados com precisão numérica integral, e os resultados são apresentados com duas casas decimais.

Os cálculos, a identificação dos pontos fora dos limites e a geração das cartas de controle foram realizados por rotina própria desenvolvida em MATLAB R2022a (MathWorks, Natick, Massachusetts, EUA).

Resultados

A Tabela 1 apresenta as estatísticas descritivas das medições de pH em cada dia. As médias da água destilada variaram de 5,72 a 6,40, enquanto as médias da solução de Tween 5% permaneceram entre 3,91 e 4,02. Além da diferença de nível entre as soluções, observou-se contraste importante na magnitude da dispersão intradia, particularmente nos dias em que a água destilada apresentou coeficientes de variação mais elevados.

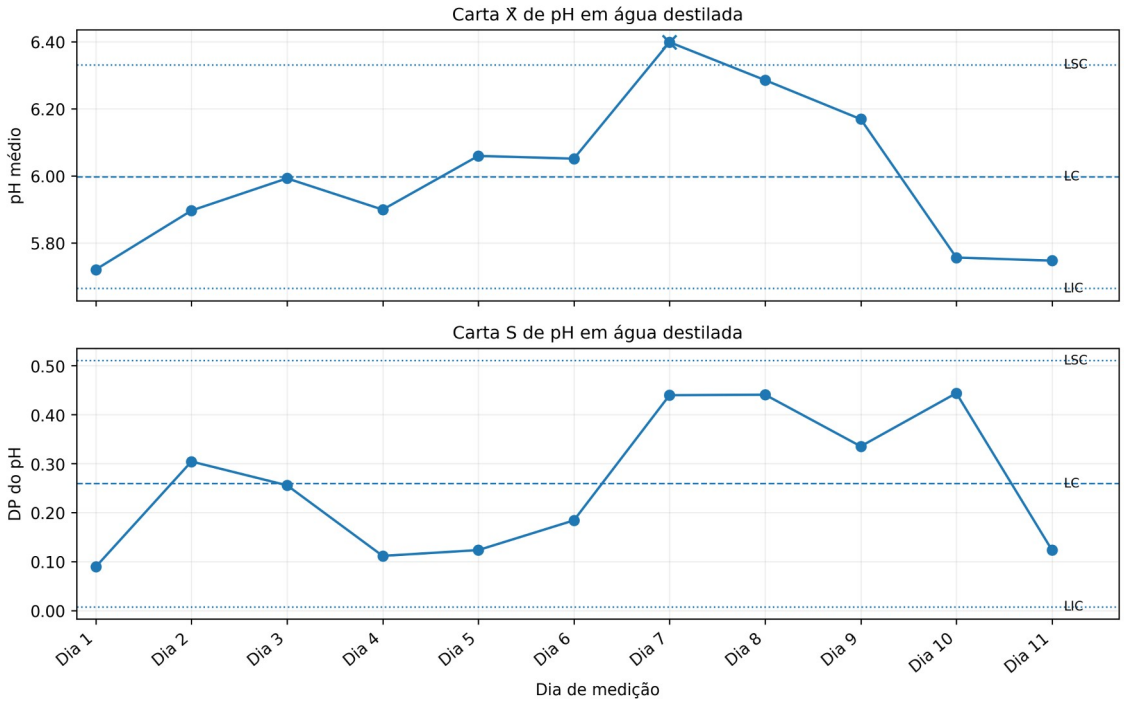
Tabela 1 - Estatísticas de pH por dia de medição para água destilada e solução de tween 5%.

Dia	Água pH médio	Água DP	Água CV (%)	Tween pH médio	Tween DP	Tween CV (%)
1	5,72	0,09	1,56	4,01	0,03	0,67
2	5,90	0,30	5,16	3,96	0,01	0,37
3	5,99	0,26	4,26	3,91	0,01	0,17
4	5,90	0,11	1,89	3,94	0,05	1,23
5	6,06	0,12	2,03	3,99	0,03	0,66
6	6,05	0,18	3,04	3,93	0,02	0,51
7	6,40	0,44	6,87	4,02	0,05	1,27
8	6,29	0,44	7,01	3,98	0,04	1,09
9	6,17	0,34	5,43	3,96	0,03	0,68
10	5,76	0,44	7,71	3,98	0,05	1,30
11	5,75	0,12	2,15	3,96	0,09	2,18

Fonte: elaborado pelos autores.

Na água destilada, a grande média foi 6,00 e $\bar{S}$ foi 0,26, resultando em indicador global de variabilidade relativa de 4,32%. Os limites da carta $\bar{X}$ foram LIC = 5,66 e LSC = 6,33. O Dia 7 apresentou média de pH igual a 6,40, ultrapassando o limite superior. Nos demais dias, as médias permaneceram dentro dos limites calculados. Na carta S, nenhum dia ultrapassou os limites LIC = 0,01 e LSC = 0,51. Esse comportamento é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Cartas de controle $\bar{X}$ e S das medições de pH em água destilada ao longo dos 11 dias de monitoramento.



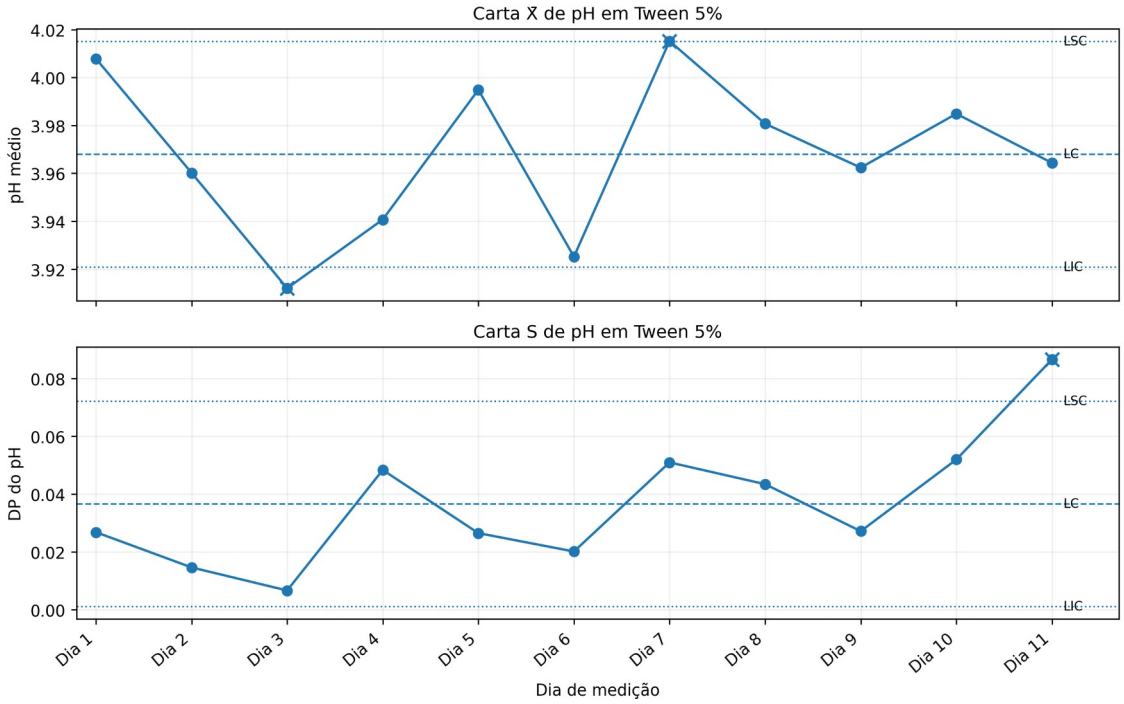
Fonte: elaborado pelos autores.

Para a solução de Tween 5%, a grande média de pH foi 3,97 e $\bar{S}$ foi 0,04, com indicador global de variabilidade relativa de 0,92%. Os limites da carta $\bar{X}$ foram LIC = 3,92 e LSC = 4,02. Os Dias 3 e 7 apresentaram sinais fora dos limites calculados: no Dia 3, a média foi 3,91, abaixo do LIC; no Dia 7, a média foi 4,02 e ficou marginalmente acima do LSC quando considerados os valores não arredondados utilizados nos cálculos. Na carta S, o Dia 11 apresentou desvio padrão de 0,09, superior ao LSC de 0,07. A Figura 2 apresenta o comportamento temporal das duas cartas de controle.

Os sinais identificados para a solução de Tween 5% ocorreram em componentes diferentes do sistema. Nos Dias 3 e 7, as alterações foram detectadas na posição média das leituras, sem aumento

concomitante da dispersão acima do limite de controle. No Dia 11, observou-se aumento da variabilidade entre réplicas, com a média situada dentro dos limites da carta $\bar{X}$.

Figura 2 - Cartas de controle $\bar{X}$ e S das medições de pH em solução de Tween 5% ao longo dos 11 dias de monitoramento.



Fonte: elaborado pelos autores.

A síntese dos parâmetros globais é apresentada na Tabela 2.

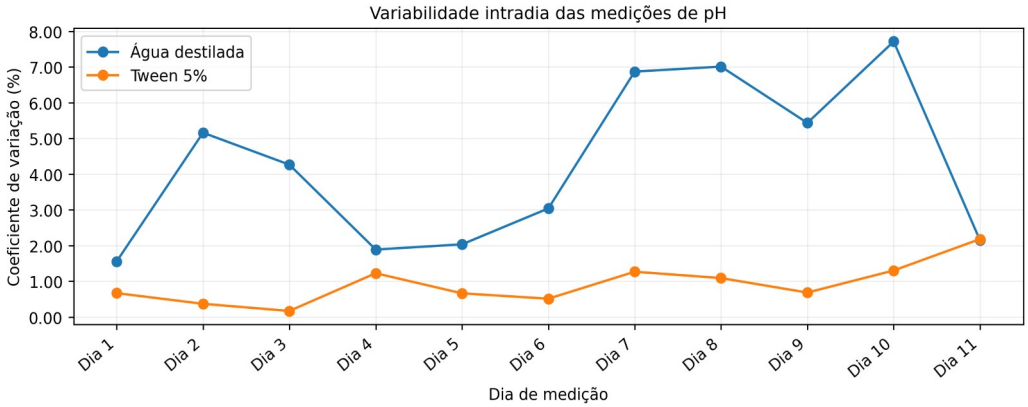
Tabela 2 - Síntese dos parâmetros globais das cartas de controle.

Amostra	$\bar{\bar{X}}$	$\bar{S}$	Variabilidade relativa (%)	Sinais identificados
Água destilada	6,00	0,26	4,32	Dia 7 na carta $\bar{X}$
Tween 5%	3,97	0,04	0,92	Dias 3 e 7 na $\bar{X}$ e Dia 11 na S

Fonte: elaborado pelos autores.

A comparação dos coeficientes de variação diários evidencia diferenças adicionais entre as soluções. Na água destilada, o coeficiente de variação variou de 1,56% a 7,71%, com valores superiores a 5,00% em vários dias. Na solução de Tween 5%, os valores permaneceram abaixo de 1,30% na maior parte do período, aumentando para 2,18% no Dia 11, justamente o dia em que a carta S identificou perda de controle da dispersão. A evolução dos coeficientes de variação intradia é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Comparação do coeficiente de variação intradia do pH entre água destilada e solução de tween 5% ao longo do período monitorado.



Fonte: elaborado pelos autores.

Discussão

Os resultados demonstram que o uso simultâneo das cartas $\bar{X}$ e S oferece uma leitura mais completa da estabilidade das medições do que a análise isolada de médias ou de desvios padrão. Na água destilada, a ocorrência de um ponto acima do limite superior da carta $\bar{X}$ no Dia 7, sem violação correspondente na carta S, indica que o comportamento daquele dia se diferenciou principalmente quanto ao nível médio, conforme evidenciado na Figura 1. Esse padrão não deve ser confundido com perda generalizada de repetibilidade, pois a dispersão das seis réplicas permaneceu dentro da faixa estatística estabelecida (Katona et al., 2023; Silva et al., 2022).

Na solução de Tween 5%, os sinais apareceram em momentos diferentes e em cartas diferentes, como mostrado na Figura 2. Os Dias 3 e 7 apresentaram deslocamentos da média para fora dos limites da carta $\bar{X}$, sendo o sinal do Dia 7 marginal e identificado a partir dos valores não arredondados. O Dia 11 apresentou aumento da dispersão intradia acima do limite da carta S. Essa distinção é importante para a interpretação de sistemas de medição, porque alterações de centralidade e alterações de precisão não são fenômenos equivalentes. A carta $\bar{X}$ responde à posição do conjunto de resultados, enquanto a carta S responde à consistência interna das réplicas.

A água destilada apresentou maior variabilidade relativa em comparação à solução de Tween 5% durante o período estudado. Conforme sintetizado na Tabela 2, o indicador global foi de 4,32% para a água e 0,92% para a solução de Tween 5%. A mesma diferença é observada na Figura 3, que evidencia coeficientes de variação intradia mais elevados para a água destilada em grande parte do período. Embora essa comparação não permita estabelecer, isoladamente, uma relação causal, os resultados mostram que o comportamento da dispersão depende da solução utilizada e que matrizes distintas podem produzir padrões diferentes de repetibilidade no mesmo sistema de medição.

A maior dispersão observada na água destilada indica que a matriz de medição pode influenciar a variabilidade das leituras. No conjunto analisado, essa solução apresentou oscilações mais amplas entre as médias diárias e maior heterogeneidade dos coeficientes de variação, enquanto a solução de Tween 5% apresentou valores mais concentrados na maior parte do período.

A natureza temporal dos dados é essencial para a interpretação das cartas de controle. Cada ponto corresponde a um dia de monitoramento e sintetiza seis leituras realizadas naquele dia. A sequência do Dia 1 ao Dia 11 preserva a ordem cronológica necessária para reconhecer sinais isolados e verificar a eventual formação de padrões persistentes.

No período avaliado, os sinais identificados foram pontuais e não configuraram sequência monotônica de sete pontos consecutivos. Assim, os resultados não sustentam a existência de tendência sistemática contínua ao longo de toda a série, mas indicam ocorrências específicas que devem ser investigadas no contexto das condições de medição.

Em rotinas de garantia da qualidade, esse tipo de monitoramento permite identificar condições que requerem investigação adicional. A interpretação dos sinais deve ser complementada por registros de

temperatura, tempo de estabilização, condições do eletrodo, preparo das soluções e calibração, pois as cartas detectam alterações estatísticas, mas não estabelecem, isoladamente, sua causa.

Conclusão

As cartas de controle $\bar{X}$ e S permitiram avaliar, de forma complementar, a estabilidade temporal e a repetibilidade intradia das medições de pH ao longo de 11 dias. Na água destilada, o Dia 7 apresentou sinal acima do limite superior na carta $\bar{X}$, sem violação correspondente na carta S. Na solução de Tween 5%, os Dias 3 e 7 apresentaram sinais na carta $\bar{X}$, enquanto o Dia 11 apresentou aumento da dispersão acima do limite superior da carta S.

A solução de Tween 5% apresentou menor variabilidade relativa global e menores coeficientes de variação na maior parte dos dias em comparação à água destilada. Os resultados confirmam que o acompanhamento conjunto das médias e dos desvios padrão fornece informações distintas e complementares sobre o comportamento do sistema de medição.

A continuidade do monitoramento e o registro sistemático das condições experimentais podem ampliar a investigação dos sinais e fortalecer o controle da qualidade das medições de pH.

Referências

HUANG, W.-H. Control Charts for Joint Monitoring of the Lognormal Mean and Standard Deviation. **Symmetry**, [*s. l.*], v. 13, n. 4, p. 549, 26 mar. 2021.

KATONA, A. I.; SAGHIR, A.; HEGEDŰS, C.; KOSZTYÁN, Z. T. Design of Risk-Based Univariate Control Charts With Measurement Uncertainty. **IEEE Access**, [*s. l.*], v. 11, p. 97567–97573, 2023.

MONTGOMERY, D. C. **Introduction to Statistical Quality Control**. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.

SAŁACIŃSKI, T.; CHRZANOWSKI, J.; CHMIELEWSKI, T. Statistical Process Control Using Control Charts with Variable Parameters. **Processes**, [*s. l.*], v. 11, n. 9, p. 2744, 14 set. 2023.

SILVA, F. M. O. da; SILVÉRIO, K. S.; CASTANHEIRA, M. I.; RAPOSO, M.; IMAGINÁRIO, M. J.; SIMÕES, I.; ALMEIDA, M. A. Construction of Control Charts to Help in the Stability and Reliability of Results in an Accredited Water Quality Control Laboratory. **Sustainability**, [*s. l.*], v. 14, n. 22, p. 15392, 18 nov. 2022.

TEOH, W. L.; TEOH, J. W.; GOH, K. L.; SONG, Z.; SAHA, S. Enhanced Designs for the Multi-Region Run Sum $\bar{X}$ Control Chart Based on the Median Run Length Metric. **Quality and Reliability Engineering International**, [*s. l.*], v. 41, n. 4, p. 1362–1385, jun. 2025.

ZWETSLOOT, I. M.; JONES-FARMER, L. A.; WOODALL, W. H. Monitoring univariate processes using control charts: Some practical issues and advice. **Quality Engineering**, [*s. l.*], v. 36, n. 3, p. 487–499, 2 jul. 2024.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES). Os autores também agradecem ao Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas (LaPAQui), ao Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN), ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) e à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) pelo suporte institucional e infraestrutura concedidos para a realização desta pesquisa.