

## Aplicação do Método MSA em Ensaio da Alcalinidade Livre

**Reitz, F.J.<sup>1</sup>; Zanoni, K. R.<sup>2</sup>; Gofferje, A.<sup>3</sup>; Ramos, A. C.<sup>4</sup>; Beckert, S.F.<sup>5</sup>**

<sup>1,2,3,4</sup> ArcelorMittal Vega S.A., <sup>5</sup> Universidade Federal de Santa Catarina;

<sup>1</sup> e-mail: [fernanda.reitz@arcelormittal.com.br](mailto:fernanda.reitz@arcelormittal.com.br)

<sup>2</sup> e-mail: [kathia.zanoni@arcelormittal.com.br](mailto:kathia.zanoni@arcelormittal.com.br)

<sup>3</sup> e-mail: [andre.gofferje@arcelormittal.com.br](mailto:andre.gofferje@arcelormittal.com.br)

<sup>4</sup> e-mail: [charles.ramos@arcelormittal.com.br](mailto:charles.ramos@arcelormittal.com.br)

<sup>5</sup> e-mail: [suelif@ufsc.br](mailto:suelif@ufsc.br)

**Resumo:** As empresas e os laboratórios necessitam demonstrar que os sistemas de medição utilizados no controle de processos e de produtos são adequados, seja para atender aos requisitos normativos como para garantir a sua qualidade de produção. Para a verificação da eficiência de um desengraxante utilizado na limpeza de aços laminados a frio que passarão por tratamentos posteriores é recomendada a medição da alcalinidade livre, que é realizada através de uma titulação ácido base. Este artigo apresenta como o método MSA (Análise dos Sistemas de Medição), recomendado por um grupo de trabalho das montadoras americanas – AIAG pode ser aplicado para avaliar os resultados de medição de alcalinidade livre em uma solução desengraxante à base de hidróxido de potássio. Foram avaliadas as seguintes propriedades estatísticas através do método MSA: tendência, estabilidade, linearidade e variabilidade do sistema de medição (R&R), através da análise de variância. Um estudo de caso é apresentado para demonstrar a aplicação do método MSA.

**Palavras-chave:** Alcalinidade livre; MSA; R&R.

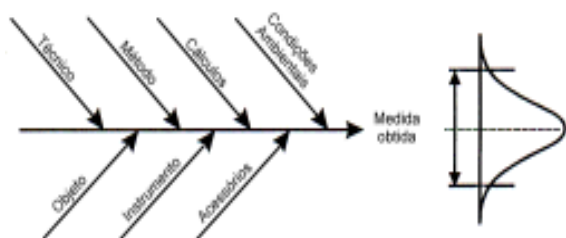
**Abstract:** Companies and laboratories need to demonstrate that the measurement systems used in process control and product are suitable, either to meet regulatory requirements and to ensure the quality of production. To check the efficiency of a degreaser used for cleaning cold rolled steels that undergo further treatment it is recommended the measurement of free alkalinity, which is performed through an acid titration. This paper shows how MSA (Measurement Systems Analysis), which is recommended by a working group of american automakers (AIAG) can be applied to evaluate the measurement results of free alkalinity in a degreaser solution on a base of potassium hydroxide. The following static properties were evaluated through MSA method: tendency, stability, linearity and variability of the measurement system (R&R) by analysis of variance. A case study is presented to demonstrate the application of the MSA method.

**Keywords:** Free alkalinity, MSA.

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de desengraxe consiste na etapa de eliminação de sujidades presentes na superfície metálica após o processo de laminação. Essas sujidades podem ser de caráter orgânico, tais como óleos e graxas, ou inorgânico, como cavacos ou sais. A qualidade da limpeza está fortemente ligada à qualidade final do acabamento dos materiais tratados superficialmente. O banho desengraxante utilizado nesse processo é uma solução alcalina a base de potassa cáustica e fosfatos que, em função de seu caráter básico não ataca o metal base. Para garantir a eficiência da limpeza da superfície metálica no processo, se faz necessário o controle da concentração (g/L) do banho de desengraxe por meio da análise de alcalinidade livre e também a aplicação de métodos para análise dos sistemas de medição envolvidos.

Para Dietrich e Schulze<sup>[1]</sup>, em uma análise do sistema de medição devem ser conhecidos os fatores que influenciam o resultado de medição. No passado, apenas o instrumento de medição era avaliado, não levando em conta outras fontes que poderiam estar comprometendo a inspeção (figura 1).



**Figura 1.** Fontes de variação na medição

Fonte: Dietrich e Schulze<sup>[1]</sup>

Métodos de análise apropriados devem ser aplicados para que os principais fatores de influência em um sistema de medição possam ser avaliados.

Este artigo apresenta como o método MSA (Análise dos Sistemas de Medição), recomendado por um grupo de trabalho das montadoras americanas – AIAG, pode ser aplicado para avaliar os resultados de ensaio de alcalinidade livre em uma solução desengraxante

a base de hidróxido de potássio. Foram avaliadas as seguintes propriedades estáticas através do método MSA: tendência, estabilidade, linearidade e variabilidade do sistema de medição (R&R), através da análise de variância. A tendência é importante para verificar a exatidão do sistema de medição em uma determinada faixa de medição. A linearidade permite avaliar a tendência dos resultados ao longo das faixas de medição do sistema. A avaliação da estabilidade é necessária para verificar a variação dos resultados ao longo de um período. A análise da variação do sistema de medição objetiva verificar sua repetitividade e reprodutibilidade, sendo realizado o ensaio com diferentes técnicos. Um estudo de caso é apresentado para demonstrar a aplicação do método MSA.

## 2. DESENGRAXANTE ALCALINO

No processo de desengraxe são utilizados produtos à base de hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. A potassa cáustica confere maior poder de limpeza ao desengraxante.

Os processos químicos coloidais de peptização e emulsão do óleo são os principais responsáveis pelo processo de limpeza da superfície, o qual se inicia pela saponificação do óleo.

Os desengraxantes podem conter inibidores de corrosão, surfactantes, estabilizadores e até componentes insolúveis que auxiliam na limpeza mecânica. O aumento da concentração do banho, bem como o controle da temperatura, do tempo e a agitação, melhoram a eficiência da limpeza.

## 3. DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE LIVRE

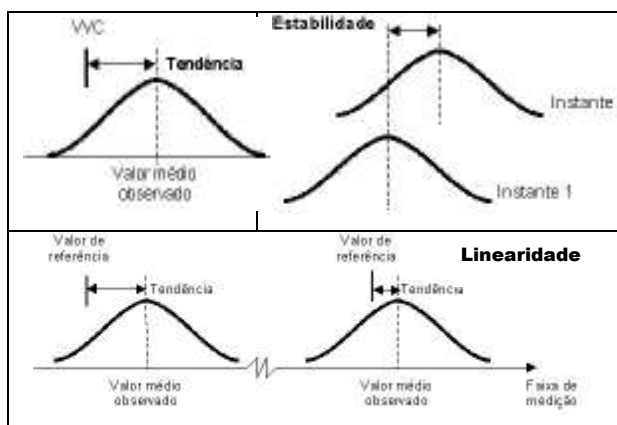
Segundo Reis e Barits<sup>[2]</sup>, a atuação dos desengraxantes alcalinos dependem do seu pH, da composição química do álcali ativo, da hidroxila livre e de sua capacidade umectante e emulsionante. A alcalinidade livre representa a quantidade de álcali da solução desengraxante que irá reagir com o óleo presente na superfície do metal.

A solução alcalina (desengraxante) é titulada com um ácido de concentração conhecida até que se atinja o ponto de equivalência da reação, onde o número de moles dos íons  $H^+$  provenientes do ácido se igualem ao número de moles dos íons  $OH^-$  presentes na solução titulada. De acordo com Russell<sup>[3]</sup>, o ponto de equivalência é, em geral, indicado pela mudança de cor de um indicador adicionado antes do início da titulação. Quando o ensaio é realizado por um titulador automático não há necessidade de adição do indicador, visto que no equipamento a dosagem de solução ácida é realizada até o equipamento detectar o respectivo pH referente ao ponto de equivalência da reação.

#### 4. MÉTODO MSA

O método MSA – Análise dos Sistemas de Medição tem forte aplicação na indústria de transformação, principalmente no segmento automotivo. O objetivo deste método é avaliar as propriedades estatísticas relacionadas às medidas de posição e variação do sistema de medição.

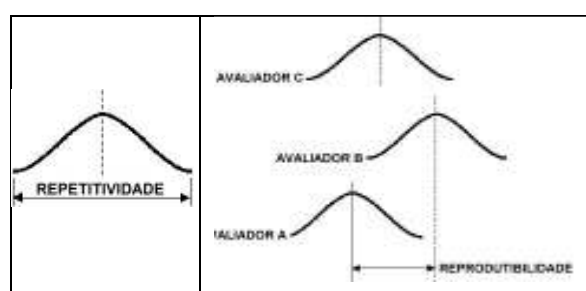
As medidas de tendência, linearidade e estabilidade estão associadas aos erros sistemáticos do sistema de medição (figura 2), sendo denominadas de medidas de localização pelo manual MSA<sup>[4]</sup>.



**Figura 2.** Avaliação das medidas de localização  
Fonte: Manual MSA<sup>[4]</sup>

Os parâmetros repetitividade e reprodutibilidade são utilizados como medidas de variação, as quais analisam a ocorrência de erros aleatórios (figura 3).

A repetitividade representa a variação do sistema de medição em um conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição ou ensaio, os mesmos avaliadores, o mesmo equipamento de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo. A reprodutibilidade reflete a variação do sistema de medição num conjunto de condições, as quais compreendem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes equipamentos de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares.



**Figura 3.** Avaliação das medidas de variação  
Fonte: Manual MSA<sup>[4]</sup>

Os procedimentos para aplicação do método estão MSA descritos no Manual desenvolvido pela AIAG<sup>[4]</sup>.

De acordo Skrivanek<sup>[5]</sup>, a forma geral e mais comumente usada para o estudo da variabilidade do sistema de medição é denominado em inglês “*Gage Crossed Study*”, e consiste em repetir a medição das mesmas amostras por vários avaliadores. Esta forma de estudo pressupõe que as amostras são preservadas em suas condições originais e não sofrem alterações, física ou de outra forma, entre ensaios ou entre avaliadores. Neste caso, dois métodos quantitativos de análise podem ser propostos: o método da média e amplitude ( $\bar{x}$ & $R$ ) e da Análise de Variância (ANOVA). O método ( $\bar{x}$ & $R$ ) é de fácil aplicação, mas apresenta duas desvantagens significativas: o fato de somente ser levado em consideração os valores mais dispersos em cada amostra e não avaliar a interação entre os fatores que podem influenciar no resultado da medição. A recomendação da AIAG<sup>[4]</sup> é que a Análise de Variância seja aplicada nas análises dos sistemas de medição, até porque este método resolve os problemas citados anteriores.

Para Benham<sup>[6]</sup>, existem alguns casos em que as medições não podem ser replicadas entre ensaios ou avaliadores. A parte é destruída ou foi alterada fisicamente durante a medição, ou seja, a característica não pode ser medida novamente. Trata-se de um sistema de medição onde as medições não são replicáveis. Neste cenário, a recomendação é a aplicação da forma denominada “*Gage Nested Study*”, em que cada avaliador mede partes diferentes, mas considera-se que as partes que compõem a mesma amostra são homogêneas<sup>[5]</sup>.

Para Beham<sup>[6]</sup>, antes de realizar a avaliação de um sistema no qual as medições não são replicáveis, é necessário garantir que todas as condições que cercam o ambiente das medições estejam definidas, padronizadas e controladas, tais como: os avaliadores qualificados e treinados, as instruções de trabalho definidas, as condições ambientais estabilizadas e equipamento verificado. Considerando que uma parte não pode ser reavaliada devido à sua destruição ou alteração, as partes que constituem uma amostra a ser replicada por vários avaliadores devem ser homogêneas, tendo a suposição que são duplicadas ou “peças idênticas”.

## 5. ANÁLISE DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

Este artigo demonstra como o método MSA pode ser aplicado na análise do sistema de medição da alcalinidade livre em uma solução desengraxante pelo método de titulação automática.

A determinação da alcalinidade livre através de um titulador automático consiste em uma titulação ácido base, utilizando como titulante uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,1N. Nesta análise quantificam-se sais alcalinos fortes e álcalis, tais como hidróxido de potássio e fosfatos. Este ensaio é aplicado geralmente para o controle de desengraxantes usados em sistemas por jateamento ou imersão. A concentração do desengraxante é determinada em g/L, onde o volume de ácido sulfúrico gasto para a titulação da solução é multiplicado por um fator em função do produto utilizado. O equipamento utilizado

para os ensaios é um titulador automático da marca METTLER TOLEDO modelo DL 53 (figura 4).



Figura 4. Medição da alcalinidade livre

### 5.1. Avaliação da Tendência do Sistema de Medição

Conforme o manual da MSA<sup>[4]</sup>, a tendência é definida como a diferença entre a média observada das medições e o valor convencional (VC). Para realizar a avaliação da tendência, foi utilizada uma amostra do processo cujo VC foi determinado pelo método de titulação manual, cujo valor obtido para alcalinidade livre foi de 8,92 g/L. Foram realizadas 12 medições pelo método de titulação automática. Os resultados obtidos para o estudo de tendência estão apresentados na figura 5.

Verifica-se que a média obtida difere significativamente do valor convencional atribuído a amostra padrão. No entanto, a diferença obtida de -0,49 g/L é inferior a 10% da tolerância estabelecida para o controle do processo (tolerância do processo é de 9 g/L).

Através da análise de tendência conclui-se que é aceitável a diferença obtida, visto que a própria resolução adotada na titulação manual influencia no resultado obtido.

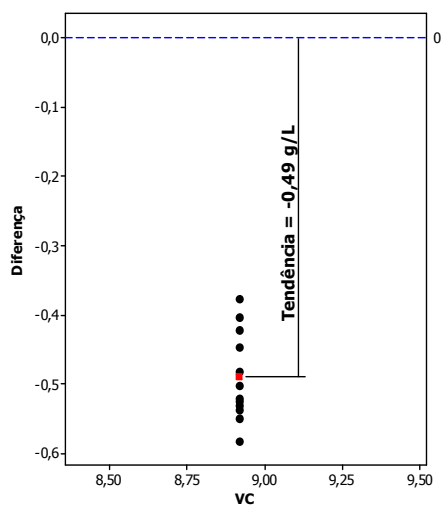


Figura 5. Análise da tendência

### 5.2. Avaliação da Estabilidade do Sistema de Medição

Conforme o manual MSA<sup>[4]</sup>, a estabilidade é definida como a variação total nas medições obtidas com um sistema de medição (SM) aplicado sobre o mesmo padrão quando medindo uma única característica no decorrer de um período de tempo prolongado. Ou seja, o estudo da estabilidade tem como objetivo verificar a variação da tendência do sistema de medição ao longo do tempo.

A estabilidade do método foi verificada através de uma amostra da solução desengraxante do processo. Foram realizados 25 ensaios de alcalinidade livre na amostra, obedecendo um intervalo de tempo de 2 h entre as medições. A partir da coleta dos dados, foram construídos os gráficos de controle dos valores individuais e amplitudes móveis (em g/L), apresentadas na figura 6. Os limites foram estabelecidos conforme o Manual do Controle Estatístico de Processo – CEP<sup>[7]</sup>.

O monitoramento da estabilidade permite controlar alterações na tendência do sistema de medição. As medidas mantiveram-se sob controle. Na ocorrência de padrões de anormalidade, ajustes deverão ser feitos no equipamento e analisado o impacto sobre os processos controlados previamente.

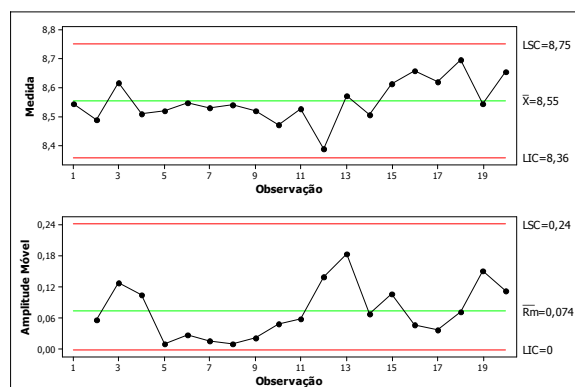


Figura 6. Monitoramento da Estabilidade do SM

### 5.3. Avaliação da Linearidade do Sistema de Medição

A linearidade é estabelecida através da diferença nos valores da tendência ao longo da faixa de operação do sistema de medição (SM). Para isso foram preparadas 5 amostras padrão com concentrações conhecidas do desengraxante que cobrissem toda a faixa de análise utilizada, sendo esses valores atribuídos como VC. Na sequência foram realizadas 12 medições em cada amostra. A figura 7 apresenta os desvios obtidos para cada amostra.

Através do gráfico é verificado que os erros ocorrem aleatoriamente, com uma tendência e variabilidade maior para valores de VC maiores. De igual forma, como observado no estudo da tendência, as tendências obtidas na faixa de controle do processo foram inferiores a 10% da tolerância.

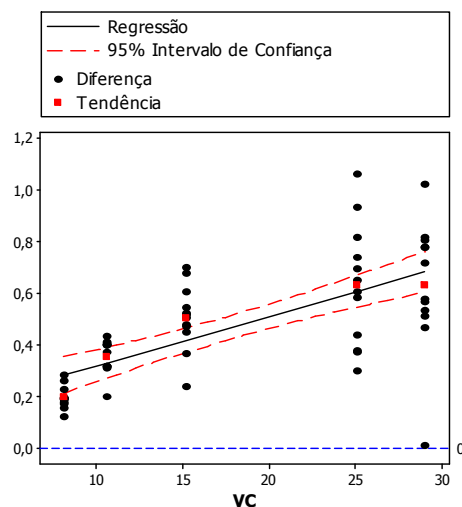


Figura 7. Avaliação da linearidade do SM

Para complementar a análise do sistema de medição, foi realizado o estudo quanto a variabilidade do ensaio, representado pela R&R.

#### 5.4. Avaliação da Variação do Sistema de Medição

O ensaio de R&R avalia a repetitividade e reprodutibilidade do ensaio, sendo realizada uma estimativa combinada desses dois parâmetros.

Para a realização do estudo de R&R, dez amostras do processo produtivo foram medidas por três técnicos distintos, sendo que cada um realizou três ensaios de alcalinidade livre em cada amostra. As medições foram realizadas aleatoriamente. Os gráficos das médias e amplitudes obtidas pelos técnicos em cada amostra estão apresentados na tabela 1.

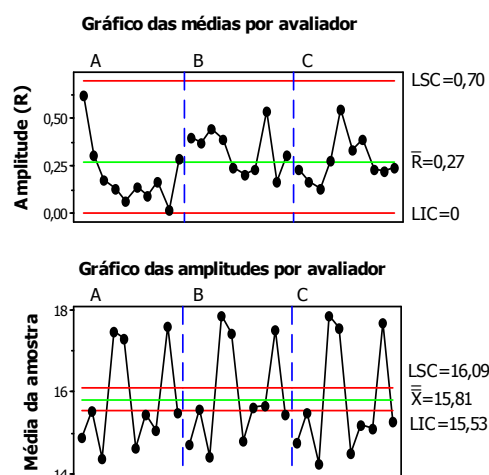
Os dados apresentados na tabela 1 estão apresentados nos gráficos das médias e das amplitudes (figura 8).

Através do gráfico das Amplitudes de Repetitividade é evidente a aleatoriedade existente na coleta de dados, não sendo apresentado um padrão sistemático entre os técnicos ou um padrão de anormalidade nas medidas coletadas por cada técnico.

No gráfico das Médias pode-se verificar a qualidade do sistema de medição em detectar a diferença existente entre as amostras medidas.

**Tabela 1.** Médias e amplitudes (R) da alcalinidade livre, em g/L

Amostra	Avaliador A		Avaliador B		Avaliador C	
	Média	R	Média	R	Média	R
1	14,886	0,622	14,71	0,405	14,756	0,236
2	15,525	0,306	15,566	0,377	15,472	0,169
3	14,348	0,179	14,415	0,450	14,251	0,131
4	17,499	0,133	17,853	0,396	17,872	0,283
5	17,321	0,073	17,42	0,250	17,554	0,551
6	14,603	0,147	14,777	0,209	14,484	0,335
7	15,446	0,093	15,599	0,236	15,17	0,397
8	15,061	0,169	15,67	0,542	15,085	0,238
9	17,604	0,025	17,514	0,173	17,691	0,231
10	15,488	0,291	15,458	0,314	15,281	0,245
Média	15,778	0,204	15,898	0,335	15,762	0,282



**Figura 8.** Gráficos das médias e amplitudes

Para obtenção do parâmetro R&R, os dados foram compilados pelos métodos *Crossed* e *Nested*, sendo os resultados obtidos na tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para variabilidade do ensaio

Método	Parâmetro	Valor (g/L)	Valor (%)
$\bar{x}$ & R (Crossed)	VE	0,162	10,8
	VA	0,065	4,3
	R&R	0,175	11,6
	ndc	8	
ANOVA (Crossed)	VE	0,160	10,7
	VA	0,055	3,7
	VAP	0,130	8,7
	R&R	0,213	14,2
	ndc	8	
ANOVA (Nested)	VE	0,160	10,7
	VA	0,0	0
	R&R	0,160	10,7
	ndc	11	

**Legenda:** VE = Repetitividade;  
VA = Reprodutibilidade;  
VAP = Interação de avaliador com ensaio  
Ndc – número distinto de categorias

Os valores da repetitividade nos três métodos mantiveram-se idênticos. Na avaliação da reprodutibilidade, em cada método foram obtidos valores diferentes, devido a forma de compilação. A variabilidade entre os avaliadores pode ser decorrente da falta de homogeneidade da amostra. No caso de ensaios, onde partes de uma amostra são utilizadas, a recomendação é a utilização do método de Análise de Variância no formato *Nested*, onde a interação entre avaliador

é amostra é somente considerada na repetitividade.

## 6. CONCLUSÕES

As ferramentas estatísticas contribuem para análises coerentes dos sistemas de medição e devem ser utilizadas quando efetivamente impactam na qualidade do produto, e não apenas para atendimento de requisitos normativos. O estudo demonstrou a possibilidade de avaliações das medidas de localização e variação na realização de ensaios, desde que observados as condições que cercam o ambiente no qual as amostras são ensaiadas. Um cuidado adicional deve ser tomado para que a falta de homogeneidade da amostra não seja considerada uma componente de reprodutibilidade.

Com base na análise do sistema de medição, tendo informações sobre o seu desempenho, é possível concluir sobre a sua adequação para a inspeção requerida.

## 7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa ArcelorMittal Vega - Brasil, pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho, através dos recursos materiais, de laboratório e de pessoal disponibilizados.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] DIETRICH, E., SCHULZE, A. *Eingangsnachweis von Prüfprozessen*. München: Hanser Verlag, 2003.
- [2] REIS, F M and BARITS, R. *Tratamento de Superfície*, 1999.
- [3] RUSSELL, J. B. *Química Geral*. 2ª Edição. Volume 2, 1994.
- [4] AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP-AIAG. *Measurement Systems Analysis – MSA*. Fourth Edition. Southfield: AIAG, 2010.

[5] SKRIVANEK, S. *Gage R&R acceptability*. MoreSteam, 2009. Available in <http://www.moresteam.com/whitepapers/download/measurement-system.pdf>.

[6] BENHAM, D. *Non-replicable GRR - Case Study*, 2002. Available in [www.aiag.org/publications/quality/msa3.html](http://www.aiag.org/publications/quality/msa3.html).

[7] AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP-AIAG. *Controle Estatístico de Processo*. 2ª Edição Brasileira. São Paulo: IQA, 2005.