

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DAYANE PEREZ BRAVO

DELINEAMENTO DE EXPERIMENTO APLICADO AO PROCESSAMENTO DA
CERÂMICA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA VIA SINTERIZAÇÃO POR
CORRENTE ELÉTRICA PULSADA

CURITIBA

2016

DAYANE PEREZ BRAVO

DELINEAMENTO DE EXPERIMENTO APLICADO AO PROCESSAMENTO DA
CERÂMICA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA VIA SINTERIZAÇÃO POR
CORRENTE ELÉTRICA PULSADA

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, na área de concentração em Programação Matemática do Setor de Tecnologia e do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof Dr. Gustavo Valentim Loch

Coorientador: Dr. Nério Vicente Júnior

CURITIBA

2016

Bravo, Dayane Perez

Delineamento de experimento aplicado ao processamento da cerâmica zircônia estabilizada com ítria via sinterização por corrente elétrica pulsada / Dayane Perez Bravo. – Curitiba, 2016.

106 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia.

Orientador: Gustavo Valentim Loch

Coorientador: Nério Vicente Júnior

Bibliografia: p. 98-104

1. Planejamento experimental. 2. Taguchi, Método de (Controle de qualidade). 3. Zircônia . I. Loch, Gustavo Valentim. II. Vicente Júnior, Nério. III. Título.

CDD 620.00724

TERMO DE APROVAÇÃO

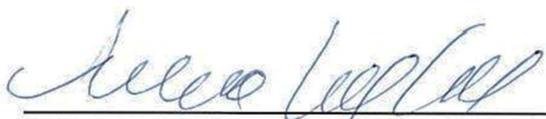
DAYANE PEREZ BRAVO

DELINEAMENTO DE EXPERIMENTO APLICADO AO PROCESSAMENTO DA
CERÂMICA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA DO ÍTRIA VIA SINTERIZAÇÃO POR
CORRENTE ELÉTRICA PULSADA

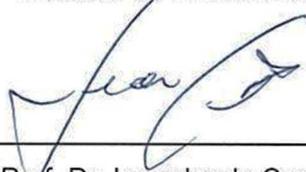
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre no Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



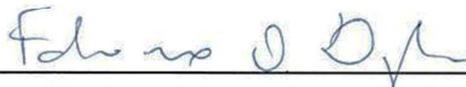
Prof. Dr. Gustavo Valentim Loch
Orientador - Membro do PPGMNE/UFPR.



Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto
Membro do PPGMNE/UFPR



Prof. Dr. Leandro da Conceição
Membro do Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica



Prof. Dr. Fabiano Oscar Drozda
Membro da Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 29 de fevereiro de 2016

AGRADECIMENTOS

Graças a Deus.

Aos meus pais, Rosângela e Armando, pelo apoio e também aos meus irmãos, Fernando e Marcelo, por estarem sempre presente.

Ao meu orientador, professor Gustavo, pela paciência, dedicação e por compartilhar um pouco de sua genialidade comigo. Agradeço também ao meu coorientador Nério, pela atenção, pelos ensinamentos e pelos incentivos para fazer com que essa pesquisa ocorresse da melhor forma.

À minha amada Heloisa, por ter importância singular em minha vida, por me acompanhar, por me ouvir, por simplesmente se importar e por ser quem ela é.

À minha irmã/ amiga Malu, pelo carinho, pela reciprocidade, pelas conversas libertadoras, pela sabedoria, pelas experiências e por ser minha mentora.

Aos meus anjos da Terra: Jacke, Carol e Thamara, pelo amor, pelas conversas e por terem me apoiado quando eu mais precisei. Agradeço também às amigas que a vida me deu de presente: Sandra, Cris e Meg, pelos raros e intensos momentos de paz e de conforto que vocês são capazes de me proporcionar.

Ao Guilherme e Pamela, pelo companheirismo e pelas conversas sem fim.

À minha amada Giovanna, por ter a capacidade de me acalmar e de me ajudar com as minhas aflições e por mostrar que não estou sozinha.

Ao Deidson e Naty, por me acompanharem nessa etapa da minha vida, por me tirarem da rotina, pelas conversas e pela cumplicidade.

Aos meus amigos/ professores Marcelo, Carlos Henrique e Eduardo por terem me acompanhado e me apoiado. Também ao Anselmo, Yuan, Luiz Antonio, Paulo Henrique, Cassius, Arinei e Volmir por terem me incentivado.

Aos colegas do PPGMNE, especialmente à Camila, Karina, Marcia, Nayane, Josue, Jocelaine, Josias, Romulo, Adriano, Sandro, Paulo, Jair, Marta e Alzira por me salvarem tantas vezes.

Aos colegas do Senai, especialmente ao Cassapo, Couto, Ferracin, Kaminski e Stolf por terem confiado em mim e aos colegas do ISI, especialmente ao Leandro e ao Valmir que tornaram essa pesquisa possível.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

A todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização dessa dissertação.

“Como todas as coisas contribuíram
para o seu crescimento, você deveria
incluir todas as coisas em seu
agradecimento”

Wallace Wattles

RESUMO

Nesta dissertação, procurou-se obter um modelo matemático de previsão e controle de um processo de sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS, do inglês *Spark Plasma Sintering*). Baseando-se em um delineamento de experimentos (DOE, do inglês *Design of Experiments*) para caracterizar as variáveis controláveis envolvidas no desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, buscou-se obter determinadas qualidades. A cerâmica zircônia estabilizada com ítria (YSZ, do inglês *Yttria Stabilized Zirconia*) foi selecionada para a pesquisa. Realizou-se a análise do efeito dos parâmetros do processamento via SPS por meio dos resultados obtidos para a característica de densidade aparente das amostras de YSZ, que é a variável resposta selecionada. O delineamento fatorial completo 2^K e a análise de variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*) foram utilizados para analisar os níveis dos parâmetros de granulometria do pó e de temperatura de processamento. Assim, um modelo matemático foi proposto para caracterizar o processo, de acordo com os resultados da variável resposta. Nessa análise preliminar, foram identificados desvios nas medições da característica de densidade aparente. Diante disso, a necessidade de tratamento de remoção de carbono das amostras processadas foi comprovada frente à melhoria obtida na porcentagem da capacidade de previsão do modelo matemático. De acordo com a análise realizada nas mesmas amostras após a remoção do carbono, pode-se concluir que a interação entre a granulometria e a temperatura de processamento causa influência no resultado da variável resposta. Um segundo experimento foi realizado por meio do método de Taguchi com o objetivo de reduzir a quantidade de observações. Foi verificado o efeito da presença de discos isolantes de corrente elétrica no sistema de preparação das amostras. Um modelo matemático de caracterização do processo foi proposto de acordo com essa metodologia. Além disso, um experimento de confirmação foi realizado segundo os ajustes ótimos do modelo proposto. Os resultados da variável resposta obtidos nesse segundo experimento foram considerados satisfatórios com relação aos dados disponíveis na literatura. Concluiu-se, sob as condições estudadas, que a granulometria do pó é um fator influente no resultado de densidade aparente do material selecionado.

Palavras-chave: Planejamento de experimento, Delineamento fatorial, Método de Taguchi, Zircônia estabilizada com ítria, Sinterização por corrente elétrica pulsada.

ABSTRACT

This dissertation propose a mathematical model for prediction and control of a Spark Plasma Sintering process – SPS. The Design of Experiments – DOE was used to characterize control variables involved on the development of new ceramic materials with desired properties. The ceramic material selected as object to study was the Yttria Stabilized Zirconia – YSZ and the density is the response variable selected. The analyses of parameters that can make effects in apparent density of the samples after the SPS process was made. The 2k factorial design and the Analysis of Variance – ANOVA was used to analyze the two parameters process levels: i) powder particle size and ii) sintering temperature. Subsequently, a mathematical model was proposed for process characterization according to the apparent density obtained with planned experiments. In the initial analysis, some measurement of apparent density deviations were identified. Consequently, it has come to attention a necessity of a treatment to reduce the superficial carbon contamination in the processed samples and this process shows a better response to the mathematical model. In addition, it could be concluded that the interaction between particle size and process temperature cause an influence on the apparent density, according to the actual analysis with the same samples but without carbon, at this time. A second experiment was performed using the Taguchi method, with the objective to reduce the quantity of experiments and analyses the effect of using alumina discs with electrical insulant properties at the sample assemble. A second mathematical model was proposed for this process, and another series of validation experiments were performed in order to validate this second model. The results of apparent density were considered satisfactory according to reference literature. It were concluded that, under the studied circumstances, the powder particle size is an influent factor in the material apparent density.

Key-words: Design of experiments, Factorial design, Taguchi method, Yttria Stabilized Zirconia, Spark Plasma Sintering.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1 – PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS CIENTÍFICOS COM O TERMO “SPARK PLASMA SINTERING” NOS ÚLTIMOS ANOS | 17 |
| FIGURA 2 – QUANTIDADE DE PATENTES COM O TERMO “SPARK PLASMA SINTERING” NOS ÚLTIMOS ANOS..... | 17 |
| FIGURA 3 – PRINCIPAIS PROPRIETÁRIAS DE PATENTES COM O TERMO "SPARK PLASMA SINTERING"..... | 18 |
| FIGURA 4 – PRINCIPAIS UTILIZADORES DE PATENTES COM O TERMO "SPARK PLASMA SINTERING"..... | 18 |
| FIGURA 5 – VANTAGENS DA TECNOLOGIA DE PÓS..... | 22 |
| FIGURA 6 – CONFIGURAÇÃO TÍPICA DO SISTEMA DE SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE ELÉTRICA PULSADA (SPS)..... | 23 |
| FIGURA 7 – MÓDULO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL NO LACTEC CURITIBA.. | 28 |
| FIGURA 8 – PROPRIETÁRIOS DE PATENTES COM O TERMO "SOFC" | 28 |
| FIGURA 9 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO | 30 |
| FIGURA 10 – EXPERIMENTO SEM INTERAÇÃO | 33 |
| FIGURA 11 – EXPERIMENTO COM INTERAÇÃO..... | 33 |
| FIGURA 12 – REGIÃO CRÍTICA..... | 34 |
| FIGURA 13 – NÃO REJEITAR HIPÓTESE NULA | 36 |
| FIGURA 14 – REJEITAR HIPÓTESE NULA..... | 36 |
| FIGURA 15 – ESQUEMA GERAL DE UM PROCESSO | 47 |
| FIGURA 16 – ADEQUAÇÃO DO MODELO | 53 |
| FIGURA 17 – FALTA DE ALEATORIEDADE DOS RESÍDUOS | 60 |
| FIGURA 18 – FUNÇÃO PERDA DE QUALIDADE DE TAGUCHI..... | 62 |
| FIGURA 19 – NOMINAL-É-MELHOR | 64 |
| FIGURA 20 – MENOR-É-MELHOR | 64 |
| FIGURA 21 – MAIOR-É-MELHOR..... | 64 |
| FIGURA 22 – SISTEMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 69 |
| FIGURA 23 – SPS GT ADVANCED TECHNOLOGIES SPS 10-4 EM OPERAÇÃO. | 70 |
| FIGURA 24 - PODER AMOSTRAL 16 OBSERVAÇÕES..... | 77 |
| FIGURA 25 - RESÍDUOS FATORIAL | 78 |
| FIGURA 26 - TESTE DE NORMALIDADE MODELO FATORIAL | 78 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 27 – OUTLIERS MODELO FATORIAL | 79 |
| FIGURA 28 – PODER DO TESTE PARA DELINEAMENTO L16 | 83 |
| FIGURA 29 – GRÁFICOS DE RESÍDUOS - EFICIÊNCIA DA ALUMINA | 83 |
| FIGURA 30 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI..... | 84 |
| FIGURA 31 - HOMOCEDASTICIDADE L16..... | 84 |
| FIGURA 32 – OUTLIERS RÉPLICA 1..... | 85 |
| FIGURA 33 – OUTLIERS RÉPLICA 2..... | 85 |
| FIGURA 34– GRÁFICOS DE RESÍDUOS - EFICIÊNCIA DA ALUMINA SEM OUTLIER | 88 |
| FIGURA 35 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI SEM OUTLIER | 89 |
| FIGURA 36 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI SEM OUTLIER PARA A RÉPLICA 1 | 89 |
| FIGURA 37 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI SEM OUTLIER PARA A RÉPLICA 2 | 90 |
| FIGURA 38 – OUTLIERS RÉPLICA 1 CORRIGIDO | 91 |
| FIGURA 39 – OUTLIERS RÉPLICA 2 CORRIGIDO | 91 |
| FIGURA 40 – MÉDIAS MAIOR-É-MELHOR | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 1 – DECISÕES NO TESTE DE HIPÓTESES..... | 35 |
| TABELA 2 – ANOVA SIMPLES..... | 41 |
| TABELA 3 – ANOVA DOIS FATORES | 44 |
| TABELA 4 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ DO DELINEAMENTO FATORIAL COMPLETO..... | 73 |
| TABELA 5 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ DOS PONTOS CENTRAIS..... | 73 |
| TABELA 6 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ..... | 74 |
| TABELA 7 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ COM REMOÇÃO DE CARBONO..... | 75 |
| TABELA 8 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ COM REMOÇÃO DE CARBONO..... | 76 |
| TABELA 9 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ DA MATRIZ L16 | 80 |
| TABELA 10 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 | 81 |
| TABELA 11 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM INTERAÇÃO GRANULOMETRIA X ALUMINA..... | 81 |
| TABELA 12 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM OUTLIER..... | 86 |
| TABELA 13 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM OUTLIER COM DUAS INTERAÇÕES..... | 86 |
| TABELA 14 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM OUTLIER COM UMA INTERAÇÃO | 87 |
| TABELA 15 – S/R MAIOR-É-MELHOR..... | 92 |
| TABELA 16 – MÉDIAS MAIOR-É-MELHOR | 92 |
| TABELA 17 – TAMANHO DA AMOSTRA | 106 |

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1. MOTIVAÇÃO | 15 |
| 1.2. OBJETIVO GERAL..... | 19 |
| 1.2.1. Objetivos específicos..... | 19 |
| 1.2.2. Estrutura da dissertação..... | 20 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 21 |
| 2.1. TECNOLOGIA DO PÓ | 21 |
| 2.1.1. Sinterização por corrente elétrica pulsada | 23 |
| 2.1.2. Discussões e aplicações do equipamento de SPS..... | 24 |
| 2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL..... | 26 |
| 2.2.1. Descrições e aplicações de células a combustível..... | 26 |
| 2.2.2. Célula a combustível de óxido sólido | 29 |
| 2.2.3. Materiais utilizados em SOFC | 30 |
| 2.3. CONCEITOS ESTATÍSTICOS | 31 |
| 2.3.1. Erro estatístico..... | 34 |
| 2.3.2. Valor-P | 35 |
| 2.4. ANÁLISE DE VARIÂNCIA | 37 |
| 2.4.1. Porcentagem de contribuição | 44 |
| 2.4.2. Tamanho da amostra | 45 |
| 2.5. DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS | 46 |
| 2.5.1. Planejamento fatorial completo | 48 |
| 2.5.2. Resolução de um delineamento | 50 |
| 2.6. MODELO DE REGRESSÃO | 50 |
| 2.6.1. Pontos centrais..... | 53 |
| 2.6.2. Diagnóstico do modelo | 54 |
| 2.7. MÉTODO DE TAGUCHI..... | 60 |
| 2.7.1. Função Perda de Qualidade..... | 61 |
| 2.7.2. Arranjos Ortogonais..... | 64 |
| 2.7.3. Razão Sinal – Ruído..... | 66 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 68 |
| 3.1. MATERIAIS | 68 |

| | | |
|-----------|--------------------------------------------------------|------------|
| 3.2. | EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS..... | 68 |
| 3.3. | MÉTODOS ESTATÍSTICOS..... | 71 |
| 4. | ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS..... | 73 |
| 4.1. | DELINEAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA DOIS FATORES | 73 |
| 4.1.1. | Efeito da remoção do carbono das amostras | 75 |
| 4.2. | EFICIÊNCIA DOS DISCOS ISOLANTES DE CORRENTE ELÉTRICA . | 79 |
| 4.2.1. | Correção do conjunto de dados..... | 85 |
| 4.3. | EXPERIMENTO DE CONFIRMAÇÃO..... | 93 |
| 5. | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 95 |
| 5.1. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 96 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 98 |
| | APÊNDICE | 105 |

1. INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas modernas empregadas na obtenção de produtos de alta qualidade está a sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS, do inglês *Spark Plasma Sintering*). Tal técnica auxilia o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com alta condutividade elétrica para que possam ser aplicados, por exemplo, em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*). A condutividade elétrica está associada às propriedades do material cerâmico. Quanto maior a condutividade elétrica à alta temperatura, maior a performance da SOFC. Essa funcionalidade é obtida satisfatoriamente se o material possuir uma alta densidade, que pode ser observada em processos inovadores como o SPS (MUNIR et al., 2006).

As células a combustível convertem continuamente a energia química de um combustível e de um oxidante em energia elétrica e calor por meio de reações eletroquímicas. É similar a uma pilha, pois é composta de ânodo, cátodo e eletrólito denso. Estes dispositivos de geração de energia alternativa vêm sendo utilizados em diversas áreas, tais como para a geração de energia estacionária e na engenharia espacial, em que geralmente são empregados como fonte auxiliar de energia para ônibus espaciais (FLORIO, 2004).

O processo de sinterização de cerâmicas, como a Zircônia Estabilizada com Ítria (YSZ, do inglês *Yttria Stabilized Zirconia*), é uma etapa fundamental para obtenção de materiais com excelentes propriedades físico-químicas. A alta densificação ocorre quando uma densidade superior a 95% da densidade teórica do material é obtida. Se o resultado do processamento via SPS da YSZ alcançar alta densificação, pode-se utilizar o material como sensor de oxigênio ou sensor lambda. A YSZ possui como propriedade a alta densificação. Comercialmente, se a densificação for superior a 95% de sua densidade teórica, o material pode ser utilizado como eletrólito sólido para SOFC, dentre outras aplicações. A densidade do eletrólito é importante para que não haja difusão de gás. Dessa forma, evita-se a possibilidade de ocorrência de micro difusão e desativação da célula (LI et al., 2016). Nesta dissertação, o estudo foi direcionado à análise da alta densificação da cerâmica YSZ quando sinterizada por corrente elétrica pulsada via SPS, para que possa ser utilizada como eletrólito sólido em SOFC para alta temperatura de operação (1000 °C).

O desenvolvimento de materiais cerâmicos, a partir da sinterização de pós, envolve várias combinações de matéria-prima, de concentrações, de faixas de temperaturas e de tempo de sinterização, dentre outros fatores envolvidos no processo. Para reduzir a quantidade de experimentos no desenvolvimento de produtos, pode-se utilizar uma técnica estatística conhecida como Delineamento de Experimentos (DOE, do inglês *Design of Experiments*). Após a execução do experimento planejado, pode-se estabelecer qual a melhor maneira de executar o processamento do material e alcançar as características pretendidas, por meio de resultados obtidos na Análise de Variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*) (MONTGOMERY, 2009).

Essa dissertação apresenta uma proposta para estruturação e redução da quantidade de observações, por meio da técnica DOE e também uma quantificação, por meio da ANOVA, da característica de densidade aparente do material cerâmico YSZ quando processado via SPS. Aplicou-se um planejamento fatorial completo e os níveis de granulometria do pó e de temperatura de processamento da cerâmica estudada (8% YSZ) foram analisados. Identificou-se a necessidade de tratamentos especiais para que as medições das características avaliadas fossem confiáveis, de acordo com os resultados obtidos na ANOVA.

O método de Taguchi também foi aplicado para auxiliar na redução da quantidade de experimentos e melhoria da característica de densidade aparente obtida. Estes experimentos foram conduzidos para análise do efeito da presença dos isolantes de corrente elétrica, feitos de discos de alumina, na configuração das amostras utilizadas no processo de sinterização da cerâmica via SPS. Os resultados de densidade aparente da YSZ obtidos foram considerados satisfatórios com relação aos dados disponíveis na literatura. Por fim, há uma proposta de configuração ótima do processamento, segundo o modelo obtido, para que seja obtida alta densificação do material.

Por meio dos estudos realizados, foi possível entender algumas características do processo de SPS bem como o efeito dos parâmetros envolvidos.

1.1. MOTIVAÇÃO

O interesse em aplicar técnicas estatísticas está em verificar possíveis diferenças na característica de qualidade por meio de experimentos científicos,

considerando os fatores inerentes do processo e otimizar os métodos de fabricação de novos materiais. Percebeu-se que essa pesquisa poderia ser desenvolvida em parceria com o Instituto Senai de Inovação (ISI) em Eletroquímica, situado no Campus da Indústria da Federação das Indústrias do Estado do Paraná (FIEPR) em Curitiba (PR). O ISI Eletroquímica dispõe de um equipamento de SPS que tem sido utilizado para realizar pesquisas em diferentes tipos de materiais a fim de atender demandas de indústrias e empresas interessadas nessa tecnologia (BATISTA, 2014). Além disso, o ISI em Eletroquímica possui uma infraestrutura e uma equipe de pesquisadores que possibilitaram a realização da pesquisa.

Nesse contexto, a pesquisa foi realizada em conjunto com o trabalho de conclusão de curso de um estudante de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que foi estagiário no ISI Eletroquímica. A pesquisa, na qual o estagiário atuava, compõe um projeto aprovado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) em parceria com o Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) de São Paulo localizado na Universidade de São Paulo (USP). A mestranda desta dissertação é discente do Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia (PPGMNE), que engloba as áreas de estatística, pesquisa operacional, otimização e mecânica dos sólidos. Percebeu-se que a presente pesquisa se encaixou multidisciplinarmente nas áreas do programa e foi possível contribuir com avanços tecnológicos e publicações científicas.

Os experimentos anteriores foram realizados no equipamento de SPS de acordo com o conhecimento e a experiência dos pesquisadores. Nesta pesquisa o objetivo foi de realizá-los de maneira sistematizada, explorando melhor as funcionalidades do equipamento e as características dos materiais já estudados. Motivou-se também pelo fato de haver uma crescente quantidade de pesquisas desenvolvidas utilizando a tecnologia deste equipamento. Na FIGURA 1 é ilustrada a quantidade de artigos científicos publicados por ano com o termo “*Spark Plasma Sintering*” no título, resumo ou palavra-chave, segundo consulta realizada ao banco de dados do *Science Direct* (<http://www.sciencedirect.com/>).

Observou-se também uma crescente quantidade de patentes publicadas por ano com o termo “*Spark Plasma Sintering*” no resumo, título ou âmbito, segundo consulta realizada ao banco de dados do *Lens* (<https://www.lens.org/>), conforme ilustrado na FIGURA 2. Além disso, observou-se o interesse de várias empresas nesta

tecnologia de acordo com a ilustração da FIGURA 3, em que estão representadas as donas do maior número de patentes e na FIGURA 4 as empresas/ pesquisadores que aplicaram o maior número de patentes com esta tecnologia.



FIGURA 1 – PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS CIENTÍFICOS COM O TERMO “SPARK PLASMA SINTERING” NOS ÚLTIMOS ANOS
Fonte: *Science Direct* (2015)

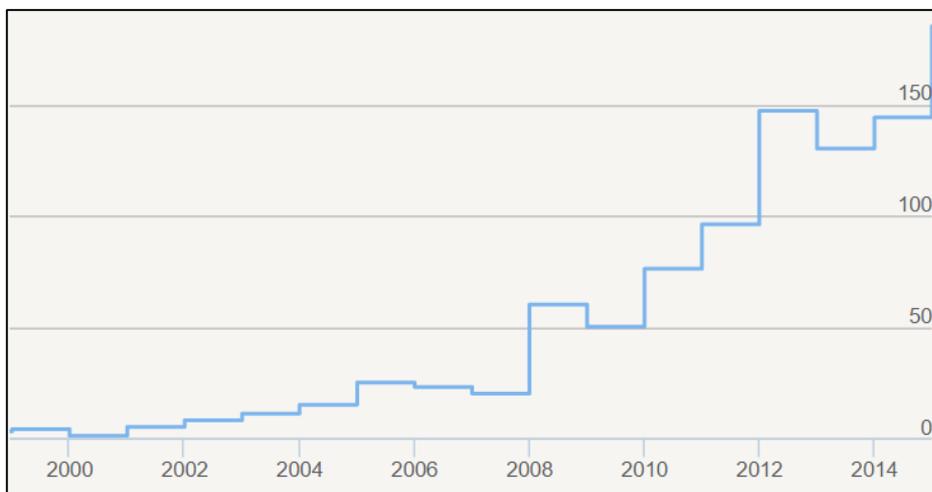


FIGURA 2 – QUANTIDADE DE PATENTES COM O TERMO “SPARK PLASMA SINTERING” NOS ÚLTIMOS ANOS
Fonte: *Lens* (2016)

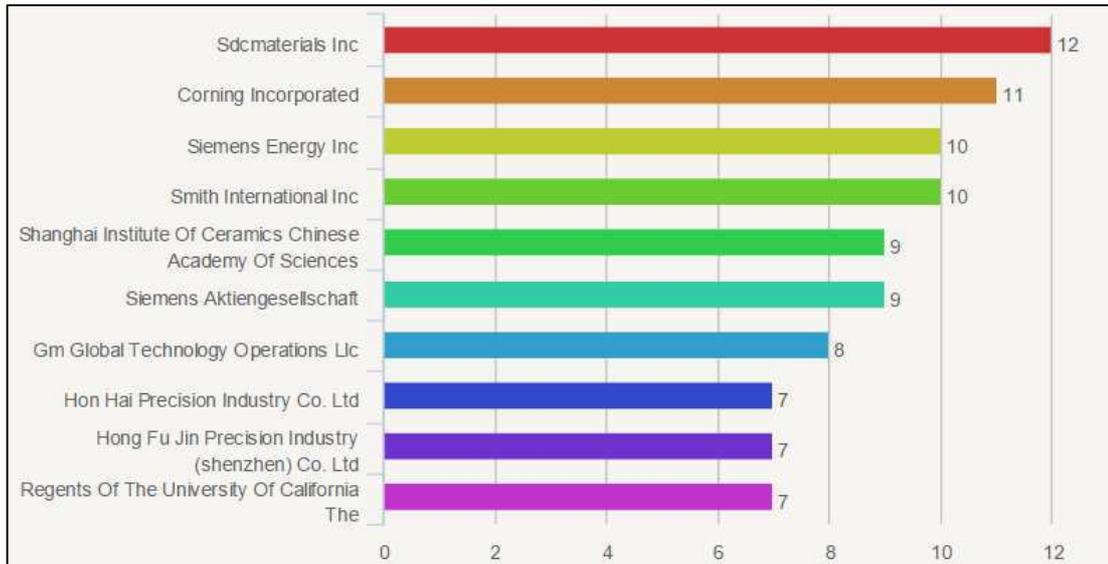


FIGURA 3 – PRINCIPAIS PROPRIETÁRIAS DE PATENTES COM O TERMO "SPARK PLASMA SINTERING"

Fonte: *Lens* (2016)

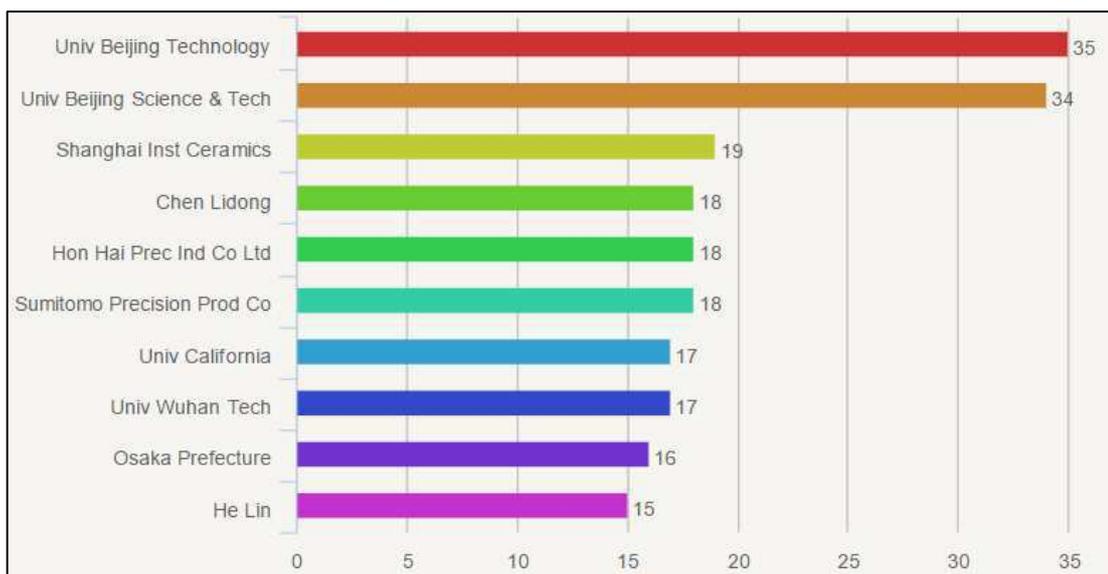


FIGURA 4 – PRINCIPAIS UTILIZADORES DE PATENTES COM O TERMO "SPARK PLASMA SINTERING"

Fonte: *Lens* (2016)

Portanto, entendeu-se que a procura por esse tipo de pesquisa é considerável, visto que a inovação está cada vez mais presente no meio industrial. É necessário encontrar maneiras de otimizar o processo de desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas e de alto desempenho para atender as expectativas de eficiência, para acompanhar os avanços tecnológicos e para atender a demanda industrial.

A problemática no processamento surgiu quando se percebeu que há diferença de temperatura entre a matriz de grafite (condutora elétrica) e o pó de YSZ, um típico condutor iônico a alta temperatura. Dessa maneira, a temperatura atingida no material durante o processamento pode ser inferior à temperatura medida na matriz. Tal diferença até o momento não pode ser medida, pois não há um método eficiente que efetue tal avaliação (MUNIR *et al.*, 2006). Porém, a variação térmica é mais viável de ser controlada, em comparação com as demais variáveis do processo. A geometria da peça exigida pelo cliente e o tamanho das partículas do pó do lote em estudo são exemplos de fatores que possuem maior complexidade de controle.

A aplicação da técnica de delineamento de experimentos foi uma solução alternativa para esse problema. Tal técnica não necessita da informação exata da temperatura no pó durante o processamento, mas sim dos ajustes do equipamento, possibilitando assim, um direcionamento à eficiência desejada para o material. Além disso, a técnica foi utilizada para reduzir a quantidade de experimentos necessários e a ANOVA foi utilizada para controlar a qualidade e confiabilidade do desenvolvimento do material com a propriedade estabelecida. Por fim, o método de Taguchi foi utilizado para analisar o efeito do isolante elétrico utilizado na composição das amostras.

1.2. OBJETIVO GERAL

Utilizar o planejamento de experimentos para estabelecer a configuração de parâmetros que obtenha alta densificação na sinterização por corrente elétrica pulsada da cerâmica zircônia estabilizada com ítria.

1.2.1. Objetivos específicos

- Identificar os fatores controláveis e não controláveis do processo, organizar e delimitar os possíveis ajustes dos mesmos;
- Definir os experimentos de acordo com o delineamento fatorial planejado, orientar e acompanhar a realização dos mesmos;
- Analisar os dados por meio da ANOVA e realizar o diagnóstico do modelo identificando a presença de *outliers*, independência, normalidade e variabilidade constante. Adicionar pontos centrais para verificar a viabilidade da quantidade de

níveis dos fatores e verificar a possibilidade de reduzir os fatores não significativos do modelo, dentro de um nível de confiança estabelecido;

- Determinar quais os ajustes das variáveis controláveis que determinam uma característica eficiente para a aplicação do material;
- Realizar um experimento de confirmação dos resultados obtidos.

Para o caso investigado, deseja-se obter alta densificação da 8% YSZ processada via SPS com uma quantidade reduzida de experimentos.

1.2.2. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2, a metalurgia do pó, célula a combustível e definições estatísticas como a análise da variância, delineamento de experimentos e o método de Taguchi são explicados; no capítulo 3, os materiais, equipamentos, procedimentos e métodos estatísticos utilizados no estudo são descritos; no capítulo 4, os resultados dos experimentos amostrais são apresentados e analisados; por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e também sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentados conceitos sobre metalurgia do pó, célula a combustível, conceitos e técnicas estatísticas, além de trabalhos relacionados já desenvolvidos e disponíveis na literatura.

2.1. TECNOLOGIA DO PÓ

A tecnologia de pós é uma classe de processo de fabricação que se distingue dos processos metalúrgicos convencionais pelo fato de utilizar a sinterização de partículas metálicas (ou não-metálicas) como matéria-prima (CHIAVERINI, 2001). Dessa forma é possível produzir materiais com características físicas e estruturais específicas, que em geral não podem ser obtidas pelos processos metalúrgicos usuais. Essa classe metalúrgica também se destaca devido à possibilidade de obtenção de estruturas com porosidade controlada, e pelo fato de produzir peças com formatos praticamente definitivos que, geralmente, não necessitam de acabamento posterior (CHIAVERINI, 2001).

Além disso, na tecnologia de pós há menor perda de matéria-prima, manutenção da composição química desejada do produto final e ótimo domínio sobre a microestrutura dos materiais. Dessa maneira, vários ramos da indústria, tais como automobilístico, aeronáutico, espacial e biomédico, usam esse tipo de processo para criação e produção de materiais de alto desempenho, como próteses, ferramentas de corte e superligas (MORO *et al.*, 2007).

Na FIGURA 5 são apresentadas algumas vantagens da tecnologia de pós com relação aos demais processos metalúrgicos. Nesta dissertação, iremos nos atentar para as vantagens do processo de sinterização.

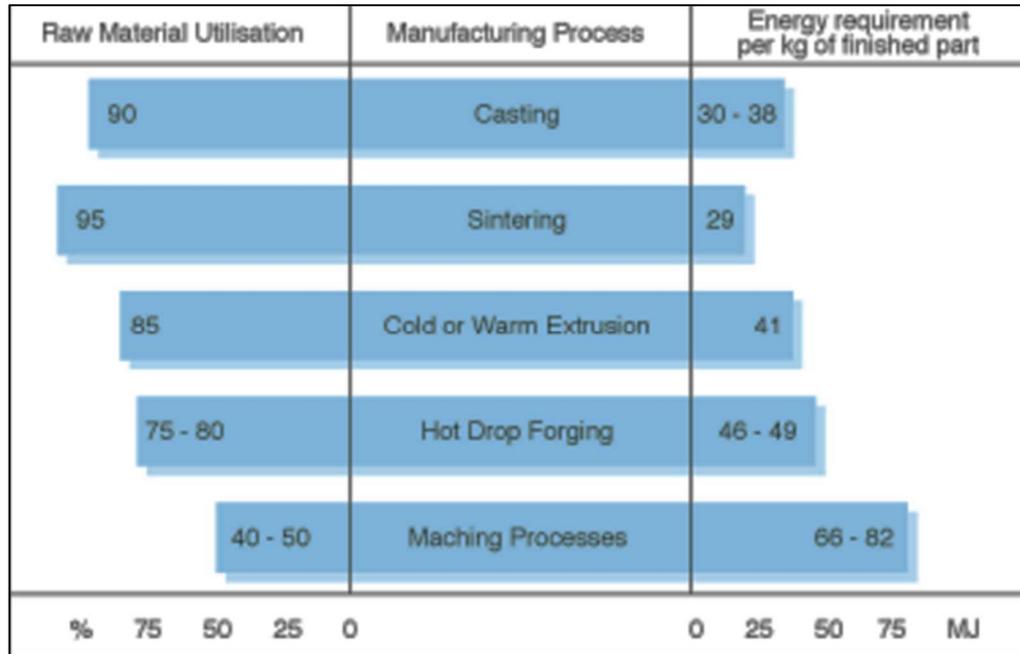


FIGURA 5 – VANTAGENS DA TECNOLOGIA DE PÓS
 Fonte: EPMA (2016)

As duas etapas fundamentais do processo de sinterização são: a compactação, em que o pó é submetido à uma pressão de compactação à temperatura ambiente, no interior de matrizes que geralmente possuem o formato da peça final; a sinterização, em que o aquecimento ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do pó e as condições de temperatura, tempo e ambiente são controladas. A sinterização confere ao material compactado certas propriedades e resistência mecânica, de maneira que as características mecânicas e físicas desejadas sejam obtidas (CHIAVERINI, 1992).

O processo de sinterização também pode ser realizado por meio da utilização da corrente elétrica como fonte de calor. Na década de 1930, pesquisadores do Japão desenvolveram e patentearam o *Spark Sintering*, que é um processo baseado em sinterização por meio de corrente elétrica pulsada, segundo Taylor (1933). Entre as décadas de 1980 e 2000, algumas mudanças foram realizadas na patente japonesa, como na pressão de compactação de até 5 Ton e nos geradores de pulso de 800 A, dando início ao processo conhecido como *Plasma Activated Sintering* – PAS. Ainda na década de 1990, surgiu o processo *Spark Plasma Sintering* – SPS, que utiliza geradores de pulsos de corrente elétrica contínua, superiores à 20000 A e pressão de compactação uniaxial superior, podendo atingir 100 Ton. Ressalta-se aqui que o termo *Pulsed Electric Current Sintering* – PECS vem sendo utilizado no lugar do SPS por

alguns autores, devido discussões sobre a existência ou não do plasma no processo (MUNIR *et al.*, 2006).

2.1.1. Sinterização por corrente elétrica pulsada

A sinterização por corrente elétrica pulsada, particularmente no processo de SPS, utiliza temperaturas e tempos de processamento inferiores aos utilizados em técnicas convencionais para obter alta densificação dos pós, resultando também em mínimo crescimento de grãos, segundo Trombini *et al.* (2007).

Na FIGURA 6 é ilustrado o sistema típico de um equipamento de sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS), em que se coloca o pó em uma matriz, usualmente composta de grafite. Aplica-se compressão uniaxial por meio de punções acionados por um sistema hidráulico e, simultaneamente, aplica-se corrente elétrica direcional pulsada para geração de calor *in-situ* por efeito Joule, formando um tipo de “solda fria”, sem recorrer à fusão (MORO *et al.*, 2007).

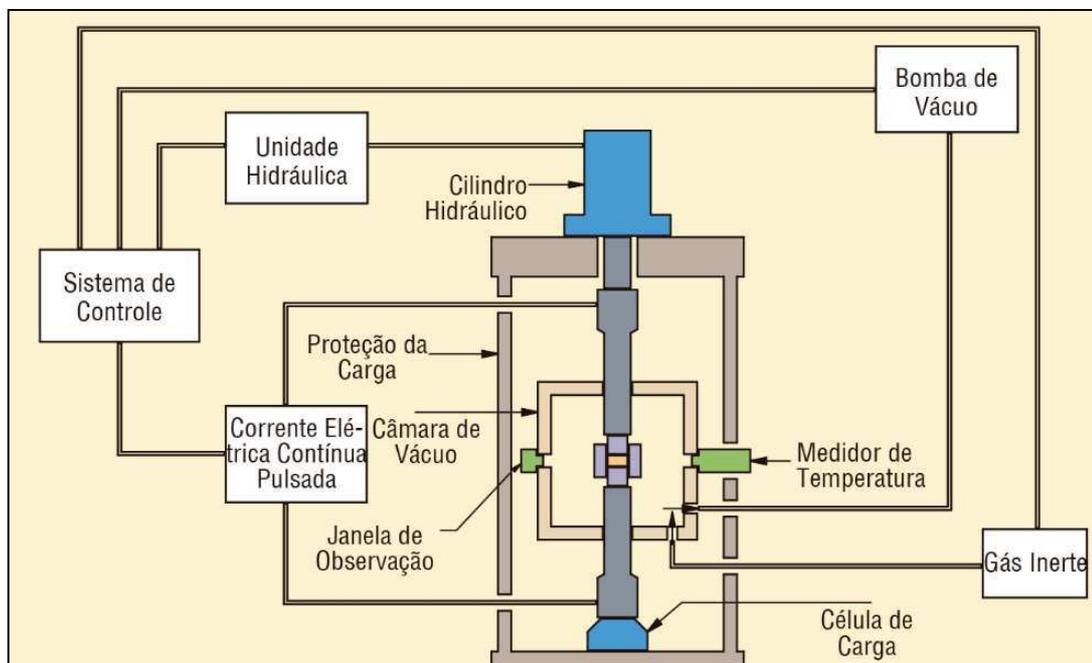


FIGURA 6 – CONFIGURAÇÃO TÍPICA DO SISTEMA DE SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE ELÉTRICA PULSADA (SPS).

Fonte: Adaptado de AALUND (2010)

As desvantagens desse sistema são associadas à um custo mais elevado para a aquisição deste equipamento, sua manutenção ser mais trabalhosa e a baixa escala de produção, pois ocorre em bateladas. Porém, a utilização dessa tecnologia se

justifica devido à velocidade de sinterização, confiabilidade e baixo consumo energético, o qual chega a ser de um terço a um quinto inferior ao processo de sinterização convencional (TROMBINI *et al.*, 2007).

2.1.2. Discussões e aplicações do equipamento de SPS

O processo de sinterização via SPS tem apresentado sucesso em resultados de aplicações como contorno de grãos com impurezas reduzidas na sinterização de materiais cerâmicos segundo autores como Risbud *et al.* (1994), Chen *et al.* (2004), dentre outros. O processamento via SPS de pós também vem sendo utilizado para, simultaneamente, sinterizar e densificar cerâmicas nanoestruturadas, materiais compósitos e intermetálicos, segundo autores como Orru *et al.* (2001), Bernard *et al.* (2001), Lee *et al.* (2001), Yamamoto *et al.* (2004), Ohyanagi *et al.* (2004), Heian *et al.* (2004a), dentre outros. Esse tratamento também vem sendo utilizado em ligas cerâmicas para produzir materiais de alto desempenho segundo Heian *et al.* (2004b).

Experimentos foram realizados para verificar o efeito do fluxo da corrente elétrica através do material no formato de pó durante o processo de sinterização via SPS segundo autores como Munir *et al.* (1993), dentre outros. Esse efeito evidenciou a impregnação de nanopartículas em cerâmicos ou cristais para formação de materiais de alto desempenho segundo Oetzel *et al.* (2004), nucleação e crescimento de fases intermetálicas e cerâmicas segundo autores como Friedman *et al.* (2004), Garay *et al.* (2003), Bertolino *et al.* (2002), Chen *et al.* (2005), dentre outros. Além disso, foi identificado o crescimento de núcleos metálicos em substratos cerâmicos, segundo Schalansky *et al.* (1989), dentre outros efeitos.

Quando a amostra é composta de um material condutor, o aquecimento da matriz e da amostra se dá pelo efeito Joule no processamento via SPS. Entretanto, além de aquecer, a corrente elétrica pulsada pode ter uma função adicional de criar plasma. O plasma pode realizar um efeito de limpeza na superfície das partículas, causando uma melhoria na sinterização do material. Como já mencionado, alguns autores como Nygren *et al.* (2003), Wang *et al.* (1999), Xie *et al.* (2003), dentre outros, discordam dessa afirmação. Porém, autores como Tokita (1999), Shen *et al.* (2002), Omori (2000), Zhang *et al.* (2013), dentre outros, defendem a existência do plasma. Essa discussão torna-se ainda maior quando se utilizam pós não-condutores, pois, identifica-se uma diferença na quantidade de corrente que passa através da matriz e

do pó, conforme concluíram Makino (1997) e Tomino *et al.* (1997), uma vez que identificaram que pouca ou nenhuma corrente elétrica passa através da alumina na sinterização via SPS (MUNIR *et al.*, 2006).

Para suprimir o crescimento de grãos e aumentar a sinterização, estudos para investigar o efeito da taxa de aquecimento na densificação e crescimento de grãos via SPS têm produzido resultados conflitantes. Stanciu *et al.* (2001) concluíram que a taxa de aquecimento não exerce influência na densidade final em experimentos realizados com amostras de alumina (material não-condutor) e cerâmica dissiliceto de molibdênio MoSi₂ (consideravelmente bom condutor), ambas sinterizadas com mesma temperatura de sinterização e tempo de patamar, de forma que o crescimento de grãos apresentou ser dependente da taxa de aquecimento somente para as amostras de alumina. Shen *et al.* (2002) identificaram que a taxa de aquecimento de até 350 °C tem pouca influência sobre a densidade da alumina, porém, o tamanho de grão é inversamente proporcional à essa taxa e, Zhou *et al.* (2003) e Anselmi-Tamburini *et al.* (2004a) obtiveram conclusões semelhantes às apresentadas (MUNIR *et al.*, 2006).

Chen *et al.* (1996) testaram o efeito da taxa de aquecimento para pós com diferentes tamanhos de partícula de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3%) e identificaram que dentro da amostra a porosidade apresenta ser maior que nas bordas. Isso é um indicativo para a questão da confiabilidade do sistema de medição da temperatura nos experimentos com o SPS que, em geral, é realizada por meio do pirômetro ótico na superfície da matriz de grafite. Anselmi-Tamburini *et al.* (2005b) apresentaram conclusões semelhantes.

A densificação da YSZ via SPS em faixas de temperatura de sinterização entre 1000 e 1300 °C, com tempo de sinterização variando de 5 a 10 minutos, foi pesquisada por autores como Anselmi-Tamburini *et al.* (2004b), Lian *et al.* (2007), Dahl *et al.* (2007), Vasile *et al.* (2013), Anselmi-Tamburini *et al.* (2005a), dentre outros. Dessa forma, justifica-se a aplicação desse equipamento para obter alta densificação do material YSZ, uma vez que, não é possível obtê-la pelos métodos convencionais. Além disso, se alcançada a densificação superior a 95% da densidade teórica do material, pode-se empregá-lo como eletrólito de SOFC, visto que a alta densificação é fundamental para a aplicação em células a combustível (MINH, 2004; STAMBOULI *et al.*, 2002).

2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Nesta seção uma breve abordagem sobre células a combustível é realizada, os principais tipos são apresentados e o funcionamento das células a combustível de óxido sólido é descrito.

2.2.1. Descrições e aplicações de células a combustível

Sir Willian Grove notou, em 1839, que o caminho oposto da decomposição da água em hidrogênio e oxigênio na eletrólise era possível e utilizou este princípio para construir um dispositivo que produzia eletricidade a partir de reações eletroquímicas. Esse dispositivo inicialmente foi nomeado como bateria gasosa e somente mais tarde foi considerado como a primeira célula a combustível (COOK, 2002).

Célula a combustível é um tipo de pilha que fornece corrente elétrica e calor de maneira contínua por meio de alimentação externa de combustível. Assim, é uma pilha em que os dois eletrodos agem como locais para reação entre combustível e oxidante, e o ânodo e o cátodo não são consumidos durante a descarga. Portanto, apenas o combustível deve ser recarregado a fim de manter o funcionamento da célula. É um dispositivo que utiliza combustíveis químicos e os converte eletroquimicamente em eletricidade, liberando calor e água, segundo Atkinson *et al.* (2004). Sua eficiência termodinâmica, não limitada pelo ciclo de Carnot, permite que as células a combustível convertam energia química diretamente em energia elétrica (MINH, 1993; KINOSHITA, 1994; FLORIO, 2004).

Uma explicação sobre o funcionamento de uma célula a combustível é a seguinte: o combustível, geralmente hidrogênio por apresentar alta densidade energética, é alimentado no ânodo e chega a um eletrodo por meio de canais de distribuição de gases, em que ocorre a oxidação e a liberação de elétrons para o circuito externo, segundo Sommer (2012). O eletrólito conduz os íons de um eletrodo ao outro e esse fluxo de íons deve ser equivalente ao fluxo de elétrons do circuito externo que, por sua vez, gera uma corrente que produz eletricidade (MINH, 1993 e 2004; HAILE, 2003).

A classificação dos tipos de célula a combustível geralmente é realizada conforme o tipo do eletrólito ou o combustível utilizado. No QUADRO 1 são citados os cinco principais tipos de eletrólitos.

| Tipo de Célula | Eletrólito (espécie transportadora) | Faixa de Temp. (°C) | Vantagens | Desvantagens |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alcalina (AFC) | KOH (OH ⁻) | 60 – 90 | Alta eficiência (83% teórica) | Sensível a CO ₂ Gases ultra puros, sem reforma do combustível |
| Membrana (PEMFC) | Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺) | 80 – 90 | Altas densidades Operação flexível | Custo da membrana potência e eficiência Contaminação do catalisador com CO |
| Ácido fosfórico (PAFC) | H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺) | 160 – 200 | Maior desenvolvimento tecnológico | Controle da porosidade do eletrodo Sensibilidade a CO Eficiência limitada pela corrosão |
| Carbonatos fundidos (MCFC) | Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻) | 650 – 700 | Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos à base de Ni | Problemas de materiais Necessidade da reciclagem de CO ₂ Interface trifásica de difícil controle |
| Cerâmicas (SOFC) | ZrO ₂ (O ²⁻) | 900 -1000 | Alta eficiência (cinética favorável) A reforma do combustível pode ser feita na célula | Problemas de materiais Expansão térmica Necessidade de pré-reforma |

QUADRO 1 – TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Fonte: WENDT *et al.* (2000)

Pesquisas para a aplicação das células a combustível em meios de transporte, como ônibus, trens, motos, automóveis e aviões, vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo e têm apresentado reduções significativas de consumo de combustível e de emissão de poluentes. Em aviões, por exemplo, há a possibilidade de substituição de turbinas a vapor por células a combustível de baixa temperatura, que reformariam o combustível utilizado e produziriam hidrogênio, que pode ser utilizado nas células a combustível de alta temperatura. Em embarcações, a água que é subproduto das células a combustível pode ser aproveitada para consumo, adicionando-se sais minerais (GOMES NETO, 2005).

Particularmente no Brasil, as aplicações para geração de energia estacionária também vêm sendo abordadas. Nesse setor, as quatro principais tecnologias são as

de eletrólito sólido, membrana, carbonatos fundidos e de ácido fosfórico. Para indústrias, hospitais e outros grandes centros, a tecnologia mais indicada é a célula a combustível de alta temperatura, devido a possibilidade de aproveitamento de calor para cogeração de energia (GOMES NETO, 2005).

Na cidade de Curitiba, o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, localizado no Centro Politécnico da UFPR, possui uma célula a combustível de ácido fosfórico (FIGURA 7) importada, fabricada pela UTC *Fuel Cells* (fornecedora das células a combustível utilizadas pela NASA), que gera 200KW de eletricidade e mais 200KW de calor aproveitável, e este é o primeiro gerador de energia elétrica a gás não poluente da América Latina (GOMES NETO, 2005).



FIGURA 7 – MÓDULO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL NO LACTEC CURITIBA
Fonte: CAMPARIN (2007)

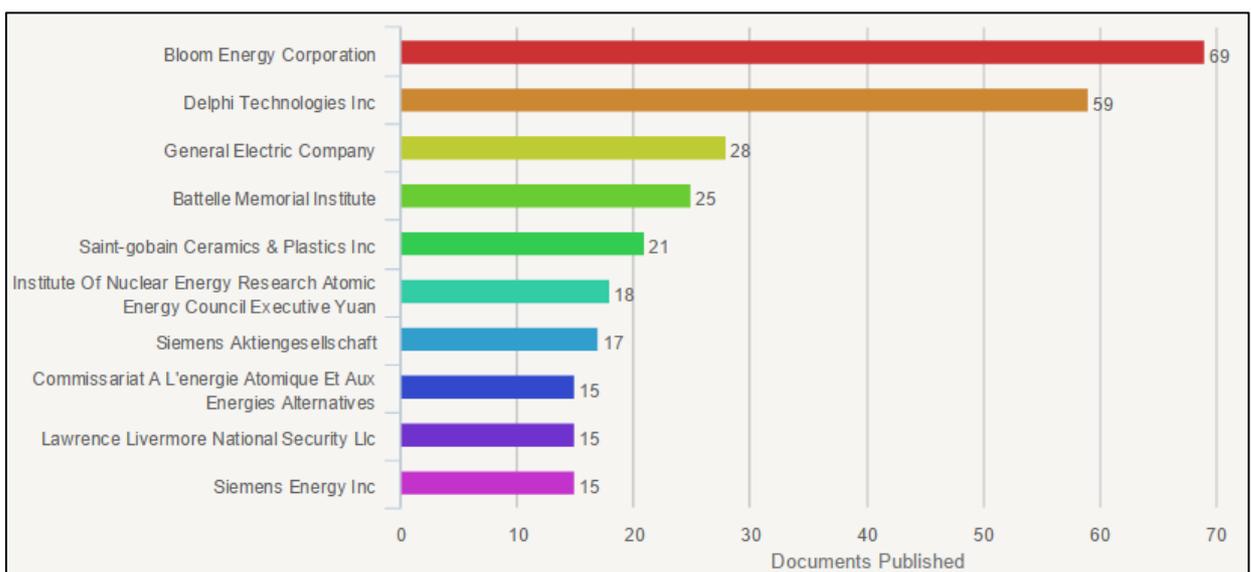


FIGURA 8 – PROPRIETÁRIOS DE PATENTES COM O TERMO "SOFC"
Fonte: Lens (2016)

Observa-se que algumas empresas vêm desenvolvendo dispositivos a partir de

SOFC conforme ilustrado na FIGURA 8 em que os principais proprietários e suas respectivas quantidades de patentes com o termo SOFC no título, resumo ou âmbito são representados.

Essa tecnologia vem sendo utilizada na fabricação de sistemas de energia com alta capacidade de abastecimento que podem ser empregados em complexos como hospitais, bancos, dentre outros. Portanto, espera-se que a quantidade de pesquisas utilizando esta tecnologia seja crescente (CONCEIÇÃO, 2012).

2.2.2. Célula a combustível de óxido sólido

Walther Hermann Nernst, em 1899, foi o primeiro a descobrir o eletrólito sólido e a notar que a zircônia, dopada com íons de valência inferior, se tornava uma condutora de íons, segundo Hagenmueller (1978). Apenas em 1930, Baur e Preis construíram a primeira célula a combustível de óxido sólido – SOFC (YAMAMOTO, 2000).

A SOFC é uma tecnologia de alta temperatura, operando entre 800 e 900°C, que pode ser aplicada para geração de energia em automóveis, residências e indústrias. A eficiência varia entre 50 e 60% para geração de energia e pode ser de 75 a 85% se o calor foi aproveitado (GOMES NETO, 2005). Um módulo de célula a combustível é um conjunto de células a combustível unitárias conectadas em série, formando um empilhamento. Os módulos também podem ser conectados a fim de obter potência superior e para isso se adiciona um interconector, que faz o contato elétrico entre cada célula (GOMES NETO, 2005).

Por operar em alta temperatura, não há necessidade de um catalisador nobre e, portanto, pode-se utilizar um catalisador mais econômico, como o níquel. O níquel, por sua vez não possui tanta sensibilidade ao monóxido de carbono e ao enxofre e, portanto, pode-se utilizar gás natural, biogás e etanol diretamente nas células com esse tipo de catalisador. Tais combustíveis podem ser reformados dentro da própria célula, pois o subproduto da célula que é a alta temperatura do vapor d'água pode executar esse processo. A emissão de CO₂ da célula a combustível nesses casos é quase a metade se comparada com geradores a diesel, por exemplo (GOMES NETO, 2005).

2.2.3. Materiais utilizados em SOFC

O material cerâmico e sólido empregado como eletrólito de SOFC permite a passagem de íons de oxigênio, que migram do eletrodo cátodo para o eletrodo ânodo. Assim, é no ânodo que acontece a formação de água e a liberação de elétrons. O ciclo se completa quando os elétrons fluem para o cátodo, por meio de um circuito externo, e entram em contato com o oxigênio, formando íons de oxigênio, conforme ilustrado na FIGURA 9.

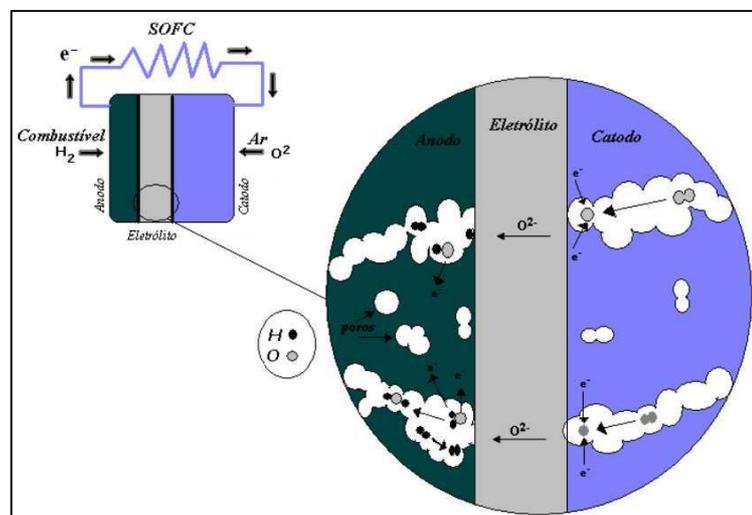


FIGURA 9 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO
Fonte: Conceição (2012)

Os materiais indicados para serem aplicados como eletrodo catódico em SOFC a alta temperatura de operação (1000 °C) são a Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio (LSM), Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio (LSF), Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio (LSC), dentre outros. Esses materiais são dopados para que seja possível melhorar as propriedades de condução eletrônica e iônica e reduzir a reatividade com o eletrólito que, geralmente, é de YSZ. Para o eletrodo anódico, pode-se utilizar o *cermet* de Ni/YSZ, ou seja, um esqueleto de YSZ em volta das partículas de níquel, dentre outros materiais (CONCEIÇÃO, 2012).

A YSZ possui temperatura de operação em torno de 1000 °C e condutividade iônica de 0,1 S/cm, segundo autores como Yamamoto (2000), Minh (1993), Prakash *et al.* (2007), Kleinlogel *et al.* (2000), Cheng *et al.* (2007), Matsumoto *et al.* (2007), dentre outros. Além disso, a cerâmica possui condutividade iônica a alta temperatura, boa resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, elevada dureza e

estabilidade química em temperaturas elevadas. Estas propriedades ajudam a explicar o motivo pelo qual a YSZ é aplicada em SOFC, segundo autores como Atkinson *et al.* (2004), Minh (2004), Virkar (2007), Tao *et al.* (2003), Mori *et al.* (2003), Peng *et al.* (2003), Sun *et al.* (2007), Fergus (2006), Joon (1998), Zhu (2004), dentre outros.

Um material para ser aplicado como eletrólito de SOFC precisa ser impermeável, ou seja, sem poros e com elevada densidade, para que não ocorra passagem de gás, mas que haja uma alta condutividade iônica (MENGUCCI *et al.*, 2005). Um dos gargalos da aplicação desses materiais sempre foi alcançar alta densificação do eletrólito, geralmente baseado em YSZ, que tende a ter maior condutividade iônica. Como já mencionado, dentre as várias técnicas para melhorar essa densificação desse material, o processamento via SPS é eficiente devido sua capacidade de alcançar alta densificação do pó, o que permite manter as propriedades intrínsecas de nano pós para obter produtos totalmente densos (SUÁREZ *et al.*, 2013).

Balak *et al.* (2015) aplicaram o método de Taguchi para otimizar os resultados de tração e de dureza de compostos baseados em ZrB₂ quando processados via SPS e obtiveram resultados que relacionaram a porosidade com a dureza e a tração. Dando continuidade aos estudos Balak *et al.* (2016) utilizaram novamente os experimentos de Taguchi e, com os resultados da ANOVA, obtiveram as porcentagens de contribuição dos fatores mais significativos na densificação via SPS. Nesse contexto, sabendo-se a importância da necessidade de alta densificação da YSZ para aplicação como eletrólito em SOFC, estudos estatísticos podem ser realizados com o objetivo de obter tal propriedade.

2.3. CONCEITOS ESTATÍSTICOS

Nesta seção são apresentadas algumas definições necessárias para um melhor entendimento das técnicas estatísticas apresentadas nas seções seguintes.

Em um processo existem parâmetros que são responsáveis pelas ações que alteram a matéria-prima com o objetivo de obter um produto com determinada qualidade. Por exemplo, um processo que tem o objetivo de endurecer uma matéria-prima por meio de aquecimento possui um parâmetro que é a temperatura de aquecimento, que pode ser denominada variável de entrada controlável. Variáveis de entrada de um processo podem ser controláveis ou não e elas são responsáveis pelas

ações/ variações causadas no processo em estudo. Essas variações são identificadas na variável de saída/ resposta do processo, que pode ser uma ou mais de uma. Variável de saída é o produto do processo, ou seja, a característica que se deseja obter e pode ser medida. Um processo é robusto quando é afetado minimamente por fatores de variação externos de forma que a qualidade esteja de acordo com os requisitos para o desempenho do produto. Esses fatores externos também são denominados fatores de ruído, que são classificados como ruídos externos (variáveis não controláveis), ruídos de unidade-para-unidade ou ruídos de deterioração. Tais ruídos podem ser respectivamente exemplificados como umidade do ar, concentrações químicas de diferentes lotes e quilometragem de um carro. A qualidade é inversamente proporcional à variabilidade, portanto, deseja-se que um processo seja robusto para que haja melhoria da qualidade (MONTGOMERY, 2009; DEVOR *et al.*, 1992; FOWLKES *et al.*, 1995; PHADKE, 1989).

Experimentos podem ser definidos como um conjunto de testes em que mudanças propositalmente são realizadas nas variáveis controláveis do processo e, pode-se observar e identificar as mudanças causadas na variável de saída/ resposta. Essas mudanças são as alterações dos níveis das variáveis controláveis. Os níveis são os possíveis ajustes de cada variável controlável no processo, que são delimitados por um intervalo, caso a variável seja contínua. Quando são utilizados apenas dois níveis, é comum a denominação de nível alto e baixo, que geralmente são representados por “+” e “-“, respectivamente. Esse intervalo pode ser definido de acordo com os limites do equipamento ou, geralmente, de acordo com experiências anteriores. Observações são os valores obtidos na variável de saída após cada tratamento. Tratamentos são as possíveis combinações dos níveis das variáveis controláveis que também são denominadas fatores controláveis do experimento. Efeito do fator é a variação do valor observado na variável de saída causada por uma mudança no nível do fator. Interação entre fatores é quando o efeito de um fator não é o mesmo em todos os níveis dos outros fatores do experimento, conforme ilustrado na FIGURA 10 e FIGURA 11. Rodadas/ testes são o conjunto de todos os tratamentos possíveis. Cada rodada pode ser realizada novamente, ou seja, replicada. Réplicas são o conjunto de rodadas de um experimento (MONTGOMERY, 2009 e 2004).

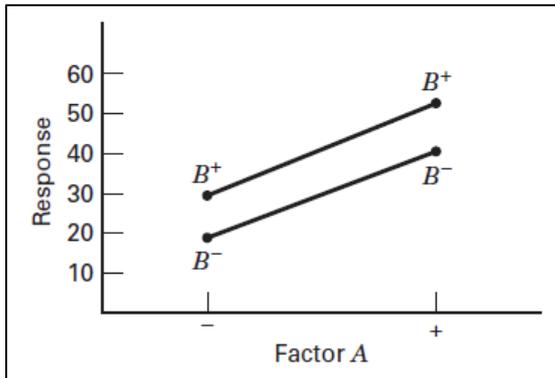


FIGURA 10 – EXPERIMENTO SEM INTERAÇÃO

Fonte: Montgomery (2009)

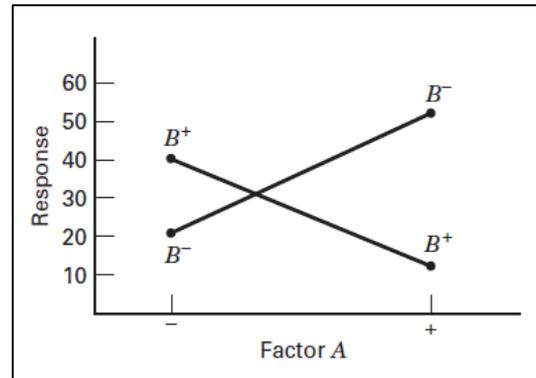


FIGURA 11 – EXPERIMENTO COM INTERAÇÃO

Fonte: Montgomery (2009)

Uma amostra aleatória é um conjunto de dados retirados de uma população. Para verificar se existem, na amostra, evidências suficientes para se inferir que uma condição seja verdadeira para toda a população, utiliza-se um teste de hipótese. Nesses testes, examinam-se duas hipóteses opostas a respeito de uma população. A primeira delas é a hipótese nula em que, geralmente, há uma afirmação inicial supostamente verdadeira, por exemplo, nenhum efeito/ diferença. A segunda hipótese (hipótese alternativa) é o oposto, ou seja, há efeito/ diferença. As estatísticas de teste são utilizadas para determinar se a hipótese nula deve ser rejeitada ou não, por meio do valor crítico, o qual delimita as regiões de decisão de rejeição ou não rejeição. Um valor crítico, supondo para uma distribuição F e representado por F_{α} , é um ponto da distribuição dos dados do teste. Quando é estabelecido um valor fixo para o valor crítico em um teste, obtém-se o nível de significância (α). Se o valor absoluto da estatística de teste for superior ao valor crítico fixado, deve-se rejeitar a hipótese nula uma vez que o valor do teste estará na região de rejeição/crítica. Caso contrário, deve-se não rejeitar a hipótese nula, pois, o valor do teste estará na região de não rejeição, conforme ilustrado na FIGURA 12 (BUSSAB, 1988).



FIGURA 12 – REGIÃO CRÍTICA
 Fonte: O autor (2016)

Como os testes de hipótese são inferências, pode-se cometer erros de decisão. Esses erros são descritos na próxima seção.

2.3.1. Erro estatístico

Nos testes de hipótese, dois tipos de erros são possíveis, segundo Montgomery (2009) e DeVor *et al.* (1992).

- Erro tipo I – rejeitar a hipótese nula quando ela for verdadeira, também denominado erro alfa (α).

$$\alpha = P(\text{rejeitar } H_0/H_0 \text{ verdadeiro}) \quad (1)$$

- Erro tipo II – não rejeitar a hipótese nula quando ela for falsa, também denominado erro beta (β).

$$\beta = P(\text{n\~{a}o rejeitar } H_0 / H_0 \text{ falsa}) \quad (2)$$

A pot\~{e}ncia do teste \u00e9 a probabilidade de rejeitar a hip\u00f3tese nula quando ela \u00e9 falsa e \u00e9 obtida por $(1 - \beta)$. A probabilidade de n\u00e3o rejeitar a hip\u00f3tese nula quando ela \u00e9 verdadeira \u00e9 igual a $(1 - \alpha)$. Pode-se resumir essas informa\u00e7\u00f5es conforme TABELA 1.

TABELA 1 – DECIS\u00d5ES NO TESTE DE HIP\u00d3TESES

| Decis\u00e3o | Hip\u00f3tese Nula | |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| | Verdadeira | Falsa |
| N\u00e3o Rejeitar H_0 | Decis\u00e3o correta com probabilidade $(1 - \alpha)$ | Erro Tipo II com probabilidade (β) |
| Rejeitar H_0 | Erro Tipo I com probabilidade (α) | Decis\u00e3o correta com probabilidade $(1 - \beta)$ |

Fonte: DEVOR *et al.* (1992)

O termo “erro” que tamb\u00e9m \u00e9 chamado de “risco” costuma ser evitado com o emprego do termo “valor-p”, conforme \u00e9 descrito na se\u00e7\u00e3o seguinte.

2.3.2. Valor-P

O valor-p \u00e9 definido como a probabilidade de a estat\u00edstica do teste de hip\u00f3tese assumir um valor que seja ao menos o valor extremo, em rela\u00e7\u00e3o ao valor observado, quando a hip\u00f3tese nula \u00e9 verdadeira. Costuma ser utilizado para evitar a express\u00e3o “risco α ” definida na se\u00e7\u00e3o 2.3.1, pois, o valor-p fornece a informa\u00e7\u00e3o de qual \u00e9 o menor n\u00edvel de signific\u00e2ncia que pode ser assumido para rejeitar a hip\u00f3tese nula. Dessa forma, pode-se determinar qu\u00e3o significativo s\u00e3o os dados, sem a necessidade de selecionar previamente um n\u00edvel de signific\u00e2ncia para a an\u00e1lise dos mesmos (MONTGOMERY, 2009).

Quando o valor-p \u00e9 superior ao n\u00edvel de signific\u00e2ncia (α) proposto, tem-se que a estat\u00edstica calculada \u00e9 superior \u00e0 estat\u00edstica do valor cr\u00edtico e est\u00e1 na regi\u00e3o de n\u00e3o rejei\u00e7\u00e3o da hip\u00f3tese nula. Portanto, deve-se n\u00e3o rejeitar a hip\u00f3tese nula, conforme

ilustrado na FIGURA 13 que exemplifica esse conceito para um teste de hipóteses unilateral para médias. Quando o valor-p for inferior ao nível de significância proposto, tem-se que a estatística calculada é inferior à estatística do valor crítico e está na região crítica, ou seja, na região de rejeição da hipótese nula. Portanto, deve-se rejeitar a hipótese nula, conforme ilustrado na FIGURA 14 (MONTGOMERY, 2009).

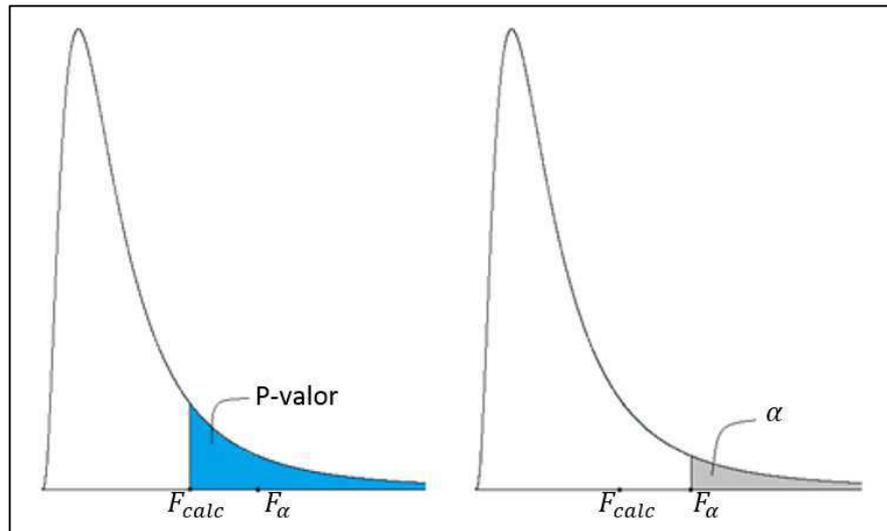


FIGURA 13 – NÃO REJEITAR HIPÓTESE NULA
Fonte: O autor (2016)

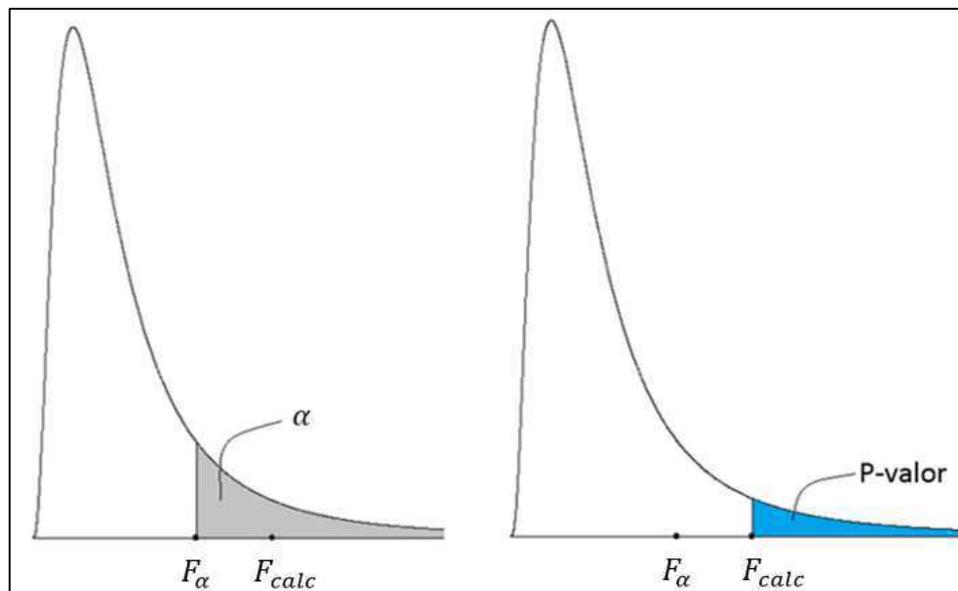


FIGURA 14 – REJEITAR HIPÓTESE NULA
Fonte: O autor (2016)

Pode-se concluir que quanto menor for o valor-p, maior é a evidência de que a hipótese nula deve ser rejeitada (MONTGOMERY, 2009).

Em posse dos conceitos estatísticos básicos, as técnicas estatísticas serão apresentadas nas próximas seções.

2.4. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Utilizada para comparar médias, a Análise da Variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*) é uma técnica estatística utilizada para a identificação da existência de efeitos dos níveis de fatores. Dentre as possíveis aplicações, a técnica auxilia na tomada de decisão para os problemas de controle de qualidade, quando utilizada a técnica de planejamento de experimentos. Como o interesse está em se testar a igualdade entre as médias dos a tratamentos, de maneira equivalente, pode-se testar as hipóteses

$$\begin{aligned} H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0 \\ H_1: \tau_i \neq 0 \text{ para pelo menos um } i \end{aligned} \quad (3)$$

em que τ_i com $i = 1, 2, \dots, a$ representa a variação identificada na variável resposta devida a mudança de nível do i -ésimo tratamento. Dessa maneira, se a hipótese nula for verdadeira, a mudança de níveis do fator não é significativa, ou seja, o fator não causa efeito sobre a resposta média (MONTGOMERY, 2009).

Em um planejamento experimental as unidades experimentais devem ser realizadas em ordem aleatória e o ambiente deve ser homogêneo. Dessa forma, pode-se garantir que os dados sejam mais confiáveis e que a influência externa nos resultados obtidos seja reduzida. Supondo que um fator tenha a níveis, o valor observado na variável resposta para cada um desses tratamentos é uma variável aleatória. Supondo também que esses tratamentos sejam replicados n vezes, as observações podem ser tipicamente descritas por um modelo estatístico linear conforme Expressão (4)

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (4)$$

em que Y_{ij} é uma variável aleatória, μ é a média geral, τ_i é o efeito do i -ésimo tratamento e ϵ_{ij} é o erro aleatório, que é supostamente independente e normalmente distribuído com média zero e variância σ^2 . A Expressão (4) pode ser escrita de maneira alternativa, conforme Expressão (5)

$$Y_{ij} = \mu_i + \epsilon_{ij} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (5)$$

em que $\mu_i = \mu + \tau_i$ é a média do i -ésimo tratamento. Na Expressão (5), observa-se que cada tratamento define uma população normal de média μ_i e variância σ^2 .

Considerando uma notação em que o subscrito “ k ” indica a soma ao longo do subscrito por ele substituído, tem-se que y_{ik} é a soma total dos valores obtidos nas observações do experimento sob o i -ésimo tratamento (Expressão (6)), \bar{y}_{ik} é a média das observações sob o i -ésimo tratamento (Expressão (7)), y_{kk} é a soma total geral dos valores de todas as observações (Expressão (8)) e \bar{y}_{kk} é a média geral de todas as observações (Expressão (9))

$$y_{ik} = \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, a \quad (6)$$

$$\bar{y}_{ik} = \frac{y_{ik}}{n} \quad i = 1, 2, \dots, a \quad (7)$$

$$y_{kk} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad (8)$$

$$\bar{y}_{kk} = \frac{y_{kk}}{N} \quad (9)$$

em que $N = an$ é o número total de observações. A variabilidade total nas observações tem $an - 1$ graus de liberdade e é descrita na Expressão (10) por meio da soma de quadrados total

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{kk})^2 \quad (10)$$

que pode ser dividida em duas partes. Em que uma das partes é a soma de quadrados das diferenças entre as médias dos tratamentos e a média geral, que quantifica a diferença entre os tratamentos. Como há a níveis para cada fator, a estatística $SQ_{Tratamentos}$ tem $a - 1$ graus de liberdade. A outra parte é a soma de quadrados das diferenças entre as observações dentro de cada tratamento e a média do respectivo tratamento, que quantifica os desvios devido ao erro aleatório. Dentro de cada tratamento há n replicações, então, tem-se $n - 1$ graus de liberdade para o erro aleatório e, como há a tratamentos, então, tem-se $a(n - 1)$ graus de liberdade para o erro. Dessa maneira, a soma de quadrados total, que é a identidade fundamental da ANOVA, pode ser escrita conforme Expressão (11)

$$SQ_{Total} = SQ_{Tratamentos} + SQ_{Erro} \quad (11)$$

em que

$$SQ_{Total} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{kk})^2 \quad (12)$$

$$SQ_{Tratamentos} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{ik} - \bar{y}_{kk})^2 \quad (13)$$

$$SQ_{Erro} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{jk})^2 \quad (14)$$

O valor esperado da soma de quadrados dos tratamentos é

$$E(SQ_{Tratamentos}) = (a - 1)\sigma^2 + n \sum_{i=1}^a \tau_i^2 \quad (15)$$

Supondo verdadeira a hipótese nula da Expressão de maneira que cada τ_i seja igual a zero, então a Expressão (15) se resume a

$$E\left(\frac{SQ_{Tratamentos}}{a - 1}\right) = \sigma^2 \quad (16)$$

que é um estimador não-viesado de σ^2 . Supondo que não seja verdadeira a hipótese nula, então podemos escrever a Expressão (15) da seguinte maneira

$$E\left(\frac{SQ_{Tratamentos}}{a - 1}\right) = \sigma^2 + \frac{n \sum_{i=1}^a \tau_i^2}{(a - 1)} \quad (17)$$

A Expressão (17) estima σ^2 com a adição um termo positivo referente a variação da diferença sistemática entre as médias dos tratamentos. Essa razão é chamada de quadrado médio dos tratamentos, em que $QM_{Trat} = SQ_{Trat}/(a - 1)$. Analogamente, o valor esperado da soma dos quadrados dos erros é

$$E\left(\frac{SQ_{Erro}}{a(n - 1)}\right) = \sigma^2 \quad (18)$$

que, independente da hipótese ser ou não verdadeira, é um estimador não-viesado de σ^2 e, a razão $QM_{Erro} = SQ_{Erro}/(a(n - 1))$ é chamada de quadrado médio do erro (MONTGOMERY, 2009 e 2004; DEVOR *et al.*, 1992).

Supondo que cada uma das a populações seja normalmente distribuída, pode-se mostrar¹ que a hipótese nula da Expressão (3) é verdadeira e então, a razão obtida pela Expressão (19)

¹ Consultar Montgomery (2009).

$$\frac{SQ_{Tratamentos}/(a-1)}{SQ_{Erro}/a(n-1)} = \frac{QM_{Tratamentos}}{QM_{Erro}} \quad (19)$$

tem uma distribuição F com $a-1$ e $a(n-1)$ graus de liberdade. Além disso, no caso em que a hipótese nula não seja verdadeira, o valor esperado de $QM_{Tratamentos}$ é maior que σ^2 , portanto o numerador será maior que o denominador. Como consequência, deve-se rejeitar H_0 se o valor da estatística for superior ao valor crítico, avaliado no nível de significância escolhido, implicando em um região crítica unilateral superior. Ou seja, rejeitamos H_0 se $F_{calc} > F_{\alpha,(a-1),a(n-1)}$, em que o valor da estatística F_{calc} é calculada pela Expressão (19). Com essas informações, pode-se determinar a TABELA 2 para a ANOVA simples (MONTGOMERY, 2009).

TABELA 2 – ANOVA SIMPLES

| Fonte de Variação | Soma de Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_0 |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Tratamentos | $SQ_{Tratamentos}$ | $a-1$ | $QM_{Tratamentos}$ | $\frac{QM_{Tratamentos}}{QM_{Erro}}$ |
| Erro | SQ_{Erro} | $a(n-1)$ | QM_{Erro} | |
| Total | SQ_{Total} | $an-1$ | | |

Fonte: MONTGOMERY (2009)

Estendendo essa técnica para experimentos fatoriais de dois fatores, sendo eles denotados por A e B, em que A possui a níveis e B possui b níveis, obtemos uma nova tabela da ANOVA. Da mesma maneira, o experimento deve ser completamente aleatorizado e se supõe que ambos os fatores possuem efeitos fixos.

Deve-se testar a hipótese de que os efeitos de A e B sejam nulos e, também, o efeito da interação AB seja não significativo. Em geral, a observação na ij -ésima cela na m -ésima repetição é representada por y_{ijm} . Definindo y_{ikk} como a soma dos valores das observações do i -ésimo nível do fator A (Expressão (17)), y_{kjk} a soma dos valores das observações do j -ésimo nível do fator B (Expressão (19)), y_{ijk} a soma dos valores das observações na ij -ésima cela (Expressão (21)), e y_{kkk} a soma dos

valores de todas as observações (Expressão (23)). Além disso, sejam \bar{y}_{ikk} , \bar{y}_{kjk} , \bar{y}_{ijk} , \bar{y}_{kkk} definidas como as médias de linha, coluna, cela e total, respectivamente, descritas pelas expressões (18), (20), (22) e (24). Ou seja,

$$y_{ikk} = \sum_{j=1}^b \sum_{m=1}^n y_{ijm} \quad i = 1, 2, \dots, a \quad (20)$$

$$\bar{y}_{ikk} = \frac{y_{ikk}}{bn} \quad i = 1, 2, \dots, a \quad (21)$$

$$y_{kjk} = \sum_{i=1}^a \sum_{m=1}^n y_{ijm} \quad j = 1, 2, \dots, b \quad (22)$$

$$\bar{y}_{kjk} = \frac{y_{kjk}}{an} \quad j = 1, 2, \dots, b \quad (23)$$

$$y_{ijk} = \sum_{m=1}^n y_{ijm} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases} \quad (24)$$

$$\bar{y}_{ijk} = \frac{y_{ijk}}{n} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases} \quad (25)$$

$$y_{kkk} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{m=1}^n y_{ijm} \quad (26)$$

$$\bar{y}_{kkk} = \frac{y_{kkk}}{abn} \quad (27)$$

Sendo a soma de quadrados total descrita pela Expressão (28)

$$SQ_{Total} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{m=1}^n (y_{ijm} - \bar{y}_{kkk})^2 \quad (28)$$

que pode ser decomposta em 4 partes. Em que duas partes são referentes a quantificação da diferença entre os tratamentos, e como há a níveis para o fator A, a SQ_A tem $a - 1$ graus de liberdade e, do mesmo modo, há b níveis para o fator B, a SQ_B tem $b - 1$ graus de liberdade. A terceira parte quantifica o efeito da interação

entre os fatores, sendo que SQ_{AB} tem $(a - 1)(b - 1)$ graus de liberdade. A última parte quantifica os desvios devido a um erro aleatório, em que há $ab(n - 1)$ graus de liberdade para o erro. Dessa maneira, a soma de quadrados total pode ser escrita conforme a Expressão (29)

$$SQ_{Total} = SQ_A + SQ_B + SQ_{AB} + SQ_{Erro} \quad (29)$$

em que

$$SQ_{Total} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{m=1}^n y_{ijm}^2 - \frac{y_{kkk}^2}{abn} \quad (30)$$

os efeitos principais

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{ikk}^2}{bn} - \frac{y_{kkk}^2}{abn} \quad (31)$$

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{kjk}^2}{an} - \frac{y_{kkk}^2}{abn} \quad (32)$$

a interação

$$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ijk}^2}{n} - \frac{y_{kkk}^2}{abn} - SQ_A - SQ_B \quad (33)$$

e o erro

$$SQ_{Erro} = SQ_{Total} - SQ_A - SQ_B - SQ_{AB} \quad (34)$$

Para testar o efeito dos fatores e da interação é utilizada a razão entre o quadrado médio do efeito correspondente e o quadrado médio do erro. Essas razões

seguem uma distribuição F , em que o número de graus de liberdade do numerador é o número de graus de liberdade do quadrado médio correspondente e o denominador terá $ab(n - 1)$ graus de liberdade. A hipótese nula de nenhum efeito dos fatores ou da interação é rejeitada se o valor do F calculado for superior ao valor do F crítico, ao nível de significância selecionado. Assim, a tabela da ANOVA para dois fatores é determinada conforme TABELA 3 (MONTGOMERY, 2009 e 2004).

TABELA 3 – ANOVA DOIS FATORES

| Fonte de Variação | Soma de Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_0 |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| A | SQ_A | $a - 1$ | $QM_A = \frac{SQ_A}{a - 1}$ | $\frac{QM_A}{QM_{Erro}}$ |
| B | SQ_B | $b - 1$ | $QM_B = \frac{SQ_B}{b - 1}$ | $\frac{QM_B}{QM_{Erro}}$ |
| AB | SQ_{AB} | $(a - 1)(b - 1)$ | $QM_{AB} = \frac{SQ_{AB}}{(a - 1)(b - 1)}$ | $\frac{QM_{AB}}{QM_{Erro}}$ |
| Erro | SQ_{Erro} | $ab(n - 1)$ | $QM_{Erro} = \frac{SQ_E}{ab(n - 1)}$ | |
| Total | SQ_{Total} | $abn - 1$ | | |

Fonte: MONTGOMERY (2009)

Em que SQ_A, SQ_B, SQ_{AB} é a Soma dos Quadrados explicada pelo fator A, B ou pela interação entre AB, respectivamente. Também, SQ_{Erro} é a Soma dos Quadrados devido ao erro e SQ_{Total} é a Soma dos Quadrados total do experimento, como descrito na expressão (34).

Dentre as análises que podem ser realizadas com os dados fornecidos pela ANOVA, está a capacidade de caracterização do processo obtida pelo modelo do experimento, que será descrita na próxima sessão.

2.4.1. Porcentagem de contribuição

A porcentagem de contribuição de um fator ou interação é obtida pela porcentagem de variação total observada no experimento obtida por meio da soma de

quadrados de cada fator. Essa porcentagem quantifica a capacidade de redução de variação relativa ao fator. A variação total observada deve representar ao menos 75% do processo para indicar que a escolha dos fatores foi apropriada para o experimento em questão. Já a porcentagem de contribuição do erro é uma estimativa da adequação do experimento e não deve ser superior a 50% em que. Neste caso, ela indica que possivelmente houve omissão de fatores importantes no experimento, falta de controle de condições ou erro de medição (ROSS, 1991).

A porcentagem de contribuição é obtida por

$$P = \frac{SQ_{Fator}}{SQ_{Total}} * 100 \quad (35)$$

em que *Fator* pode ser principal, interação ou erro.

Além do interesse em obter um modelo adequado ao processo, procura-se realizar um experimento com a menor quantidade de testes possível. Dessa forma, é possível estabelecer uma quantidade mínima para a execução de um experimento, conforme é descrito na próxima seção.

2.4.2. Tamanho da amostra

Para determinar o número mínimo de réplicas de um experimento, o método apresentado consiste em algumas etapas. Inicialmente, deve-se estabelecer os máximos erros permitidos para o erro tipo I (α) e o erro tipo II (β), definidos na seção 2.3.1. Em seguida, deve-se estimar a variância do processo que, pode ser estabelecida por meio do quadrado médio do erro² da ANOVA. Por fim, deve-se definir³ D como a diferença mínima que se deseja detectar entre duas médias de tratamentos e, calcular a estatística Φ obtida por

$$\Phi_1^2 = \frac{nbD^2}{2a\sigma^2} \quad \text{para o fator A} \quad (36)$$

² Estimador não-viesado conforme descrito na seção 2.4.

³ Aproximação alternativa ao procedimento da Curva Característica de Operação, para evitar a dificuldade de selecionar o conjunto de tratamentos que a decisão do tamanho da amostra deve ser baseada, segundo Montgomery (2009).

$$\Phi_2^2 = \frac{naD^2}{2b\sigma^2} \text{ para o fator B} \quad (37)$$

$$\Phi_{int}^2 = \frac{nD^2}{2\sigma^2[(a-1)(b-1)+1]} \text{ para a interação AB} \quad (38)$$

Em seguida, encontra-se na Curva Característica de Operação adequada, o valor do poder $(1 - \beta)$ para a quantidade de réplicas que se pretende realizar. Verifica-se se o poder corresponde ao definido pelo experimentador e, caso o valor encontrado seja superior ao definido o tamanho da amostra é suficiente. No APÊNDICE há um exemplo de aplicação desta técnica extraído de Montgomery (2009)

Calegare (2009) propõe uma técnica semelhante, com a diferença de que deve-se obter o Φ_{min} tabelado⁴, conforme os graus de liberdade

$$v_1 = a - 1; v_2 = ab(n - 1) \text{ para o fator A } \Phi_{min,1} \quad (39)$$

$$v_1 = b - 1; v_2 = ab(n - 1) \text{ para o fator B } \Phi_{min,2} \quad (40)$$

$$v_1 = (a - 1)(b - 1); v_2 = ab(n - 1) \text{ para a interação } \Phi_{min,int} \quad (41)$$

Em seguida, compara-se a estatística Φ calculada com a respectiva estatística Φ_{min} tabelada, de modo que se a estatística Φ calculada for inferior à Φ_{min} tabelada, então o número de réplicas não é suficiente e deve ser aumentado. (CALEGARE, 2009).

Em posse dessas técnicas fundamentais, a técnica de planejamento de experimento pode ser conduzida, conforme descrito na próxima seção.

2.5. DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS

O delineamento de experimentos é uma poderosa técnica estatística aplicada à melhoria da qualidade, sendo utilizada para evitar custos desnecessários nos processos de produção e, além disso, para reduzir o tempo de desenvolvimento de novos produtos. Após planejar quais experimentos devem ser efetuados, com a utilização do resultado dos mesmos, é possível obter um modelo de regressão dos dados encontrados. Por meio desse modelo, é possível gerar um gráfico de superfície

⁴ Disponível em (CALEGARE, 2009).

de resposta, em que sua projeção é um gráfico de contorno, que auxilia na interpretação dos resultados do experimento. Estes gráficos podem ser utilizados para visualizar qual a melhor configuração para se obter a característica desejada e também permitem analisar resultados para valores particulares dos níveis, situados entre os valores analisados nas amostras, proporcionando um controle mais eficiente dos fatores. Outro exemplo para esse tipo de auxílio, é a possibilidade de identificação de curvatura na superfície de resposta, que é um indicativo do efeito de interação de fatores (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995).

Um modelo geral para um processo é ilustrado na FIGURA 15, em que um material de entrada é transformado em um produto de saída por meio de ações causadas devido ao processo. O processo pode ser uma combinação de elementos como pessoas, máquinas, materiais, meio-ambiente e métodos, que podem ser controláveis ou não. Os fatores não controláveis podem ser considerados controláveis para efeito do teste e, algumas vezes são chamados de ruídos, conforme definido na seção 2.3. Por exemplo, supondo que um lote de matéria-prima não seja homogêneo, pode-se realizar a coleta das amostras de maneira aleatória, de forma que essa falta de homogeneidade se torne um ruído controlável (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

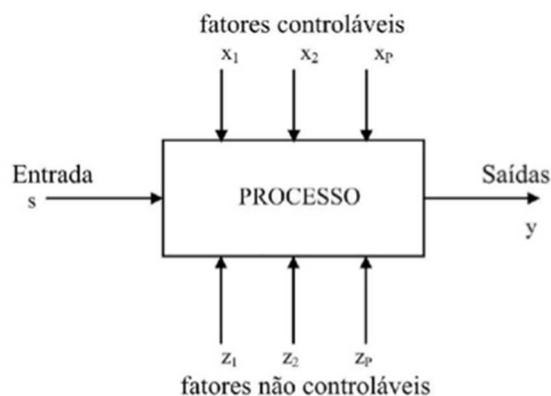


FIGURA 15 – ESQUEMA GERAL DE UM PROCESSO
Fonte: MONTGOMERY (2009)

Para aperfeiçoar as características de um produto, deve-se reduzir a variação causada no processo devido aos ruídos. A ANOVA é um método estatístico que permite identificar quais parâmetros influenciam no desempenho do produto, funcionando como subsídio para uma decisão estatística mais segura e possibilitando um controle do erro experimental. O teste F auxilia nessa decisão garantindo um nível

de confiança quanto a certeza da diferença significativa da influência dos fatores. Além disso, esse método permite a identificação da influência causada devido à interação entre os fatores, o que não é possível de se obter examinando as variações caso a caso (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

Os experimentos planejados podem ser utilizados tanto no desenvolvimento quanto na solução de problemas de um processo, com o objetivo de melhorar seu desempenho, o tornar robusto e/ou não sensível às fontes externas de variabilidade, bem como, reduzindo o custo e o tempo de desenvolvimento de um produto. Um teste de experimento planejado consiste basicamente em realizar mudanças propositalmente às variáveis de entrada de um processo e analisar as mudanças correspondentes no produto. Um método muito utilizado para realizar essas mudanças propositalmente é o planejamento fatorial completo, que será descrito na próxima seção. (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

2.5.1. Planejamento fatorial completo

Para realizar um experimento planejado são recomendados alguns procedimentos. Inicialmente, relata-se o problema e os objetivos do experimento com o apoio de todas as pessoas envolvidas no processo. Em seguida, é realizada a escolha dos fatores envolvidos que devem ser testados, os níveis sobre os quais os fatores devem variar e os tratamentos que serão realizados em cada rodada. As escolhas geralmente são realizadas por experiência prática e teórica, mas não deve se limitar à escolha de fatores que possuem importância comprovada, principalmente quando o processo estiver em estágio inicial. Geralmente, quando o objetivo é caracterizar um processo, são utilizados dois níveis de fatores, pois, não é recomendado que logo no início do estudo seja realizado um único e abrangente experimento. Uma regra geral é a de que não mais do que 25% dos recursos disponíveis sejam investidos no primeiro experimento (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

O planejamento fatorial de dois níveis e k fatores é base para outros experimentos. Os fatores costumam ser representados por letras maiúsculas. Cada réplica tem 2^k rodadas e, em geral, esse arranjo é chamado de planejamento fatorial completo. Os níveis costumam ser representados pelo sinal “-“ para o nível “baixo” e

pelo sinal de “+” para o “alto”. Cada réplica, em geral, tem suas rodadas/tratamentos representados por letras minúsculas, em que as letras que aparecem na representação indicam que o fator está no nível alto da rodada correspondente. No caso em que a rodada está com todos os fatores em nível baixo, ela é representada por (1) (MONTGOMERY, 2009).

É importante que a seleção da variável-resposta seja realizada de maneira correta, bem como a medição da característica, para que as informações obtidas sejam confiáveis. A escolha do planejamento experimental geralmente é realizada levando em consideração o tamanho da amostra e as restrições de aleatorização envolvidas. A realização do experimento deve ser monitorada de modo que todo o planejamento seja devidamente cumprido. A análise dos dados deve ser realizada com o auxílio de métodos estatísticos para garantir a objetividade dos resultados. Gráficos podem ser utilizados para auxiliar na interpretação dos dados, bem como a análise dos resíduos e a validação do modelo também são importantes para que a interpretação dos resultados seja confiável. A validação das conclusões do experimento deve ser realizada por meio de testes de confirmação⁵ (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

Os experimentos fatoriais são utilizados quando há vários fatores envolvidos em um experimento. Assim, se um fator tiver m níveis e um segundo fator tiver n níveis, cada replicação terá todas as mn combinações possíveis. A variação na resposta produzida por uma mudança no nível de um fator, chamada de efeito do fator, é calculada pela diferença entre a resposta média no nível alto e a resposta média no nível baixo do fator. É possível identificar a interação entre fatores quando ocorrer de a diferença na resposta entre os níveis de um fator não ser a mesma em todos os níveis dos outros fatores, conforme definido na seção 2.3. Quando uma interação possuir efeito muito elevado, os efeitos principais podem perder o significado. Por esse motivo, é importante a análise da variação simultânea dos níveis dos fatores para identificar a interação entre os fatores, o que só é possível de detectar por meio dos experimentos fatoriais (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

⁵ Ensaio realizado sob condições constantes e com as configurações ótimas obtidas por meio do modelo de regressão obtido, segundo Ross (1991).

Uma maneira de medir a associação dos efeitos é por meio da resolução, pois, quanto maior seu valor, mais fácil é a interpretação dos dados do experimento. As principais resoluções segundo Montgomery (2009) são descritas na próxima seção (MONTGOMERY, 2009).

2.5.2. Resolução de um delineamento

As resoluções mais utilizadas são a III, IV e V, definidas abaixo, segundo Montgomery (2009).

- Resolução III: os efeitos principais não estão associados com outros efeitos principais, mas, estão associados com interações de dois fatores. Também, interações com dois fatores podem estar associadas entre elas.
- Resolução IV: os efeitos principais não estão associados com outros efeitos principais e nem com interações de dois fatores, mas, as interações com dois fatores estão associadas entre elas.
- Resolução V: os efeitos principais não estão associados com outros efeitos principais e nem com interações de dois fatores. Interações com dois fatores não estão associadas com interações de dois fatores, mas, estão associadas com interações de três fatores.

Pode-se obter um modelo de regressão para caracterizar o processo com o conhecimento dos efeitos dos fatores do planejamento, conforme descrito na próxima seção.

2.6. MODELO DE REGRESSÃO

Para um experimento fatorial de dois fatores e dois níveis, o modelo geral é

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (42)$$

em que y é a variável-resposta, β_0 , β_1 , β_2 , β_{12} são os coeficientes de regressão, x_1 , x_2 são o conjunto de regressores ou variáveis preditoras, ε é o erro aleatório que

se supõe ser normalmente e identicamente distribuído, com média zero e variância σ^2 constante, porém desconhecida, ou seja, NID(0; σ^2). Os fatores A, B e a interação AB são representados por variáveis codificadas x_1 , x_2 , x_1x_2 no intervalo $-1 \leq x_i \leq +1$ de modo que o nível baixo de cada fator é associado ao valor $x_i = -1$ e o nível alto ao valor $x_i = +1$. O modelo de regressão ajustado é representado por \hat{y} (MONTGOMERY, 2009 e 2004).

Os coeficientes de regressão β_0 , β_1 , β_2 , β_{12} são estimados pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, são escolhidos de modo que a soma dos quadrados dos erros seja mínima. A média geral de todas as observações é β_0 e os demais coeficientes de regressão são a metade da estimativa do efeito do fator correspondente. Como a estimativa do efeito se baseia na mudança de -1 para +1 e os coeficientes de regressão medem o efeito da mudança de uma unidade de x_i sobre a média de y , justifica-se o fato de os coeficientes serem a metade da estimativa dos efeitos correspondentes (MONTGOMERY, 2009 e 2004).

O modelo pode ser utilizado para obter valores preditos em qualquer ponto particular da região de experimentação. Pode-se desenhar o gráfico de superfície de resposta correspondente ao modelo como subsídio na interpretação dos resultados, de forma que seja possível identificar o ajuste que melhor se aproxima do valor desejado para o experimento. Com o modelo, também é possível obter o resíduo correspondente às observações por meio da diferença entre a observação real e o valor predito pelo modelo (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

É possível avaliar a significância dos fatores por meio do gráfico de probabilidade normal das estimativas dos efeitos, em que os efeitos que não se localizarem sobre a reta são fatores significantes. Caso ocorra uma verificação de efeitos que não sejam significativos, o modelo pode ser refinado, e os termos referentes aos efeitos não significativos podem ser desprezados e adicionados ao erro. Em geral, os termos que representam uma interação com ordem de três fatores ou mais são negligenciáveis⁶ e, portanto, seus efeitos são acrescentados ao resíduo do modelo. O termo de interação pode ser omitido quando as variáveis são

⁶ Justificativa disponível em DeVor *et al.* (1992).

ortogonais⁷, pois esse termo representa uma curvatura na superfície de resposta do modelo (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

DeVor *et al.* (1992) citam algumas situações de adequação dos dados do experimento ao modelo escolhido para um exemplo, ilustradas na FIGURA 16. Neste exemplo, há uma suspeita de que exista uma interação quadrática entre o fator temperatura e tempo de reação de um processo. As quatro situações ilustradas são

- a) Quando o modelo escolhido é linear e apenas dois níveis do fator são testados, porém, há uma relação curvilínea entre os fatores que não poderá ser detectada por meio do modelo;
- b) Um modelo linear é escolhido, porém, em um teste com pontos centrais há a indicação de um modelo mais aproximado de acordo com os dados avaliados;
- c) Quando os dados avaliados são lineares, porém, vários níveis de temperatura são testados desnecessariamente no experimento, pois, apenas dois pontos seriam suficientes;
- d) Sabe-se previamente que a relação entre os fatores é linear, os testes são realizados com apenas os dois níveis mais extremos de temperatura e réplicas são realizadas para observar o erro associado.

⁷ Variáveis ortogonais são derivadas de uma combinação linear das variáveis originais, ou seja, são não correlacionadas (SANT'ANNA, 2002).

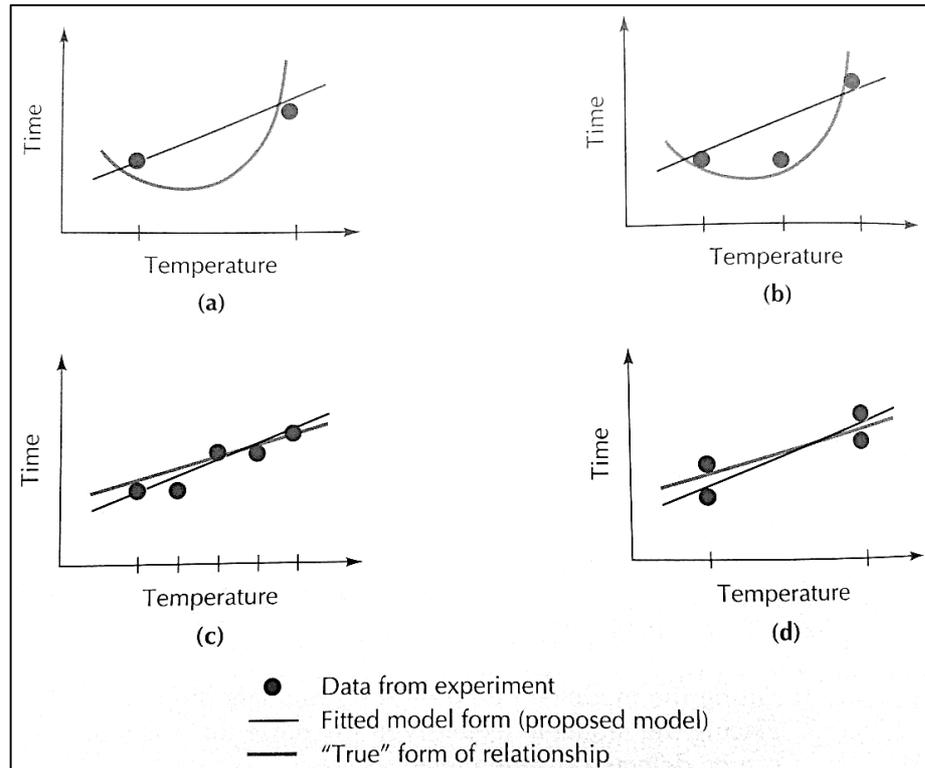


FIGURA 16 – ADEQUAÇÃO DO MODELO
 Fonte: DEVOR *et al.* (1992)

Uma técnica estatística muito utilizada para verificar a suposição de linearidade nos efeitos dos fatores de um delineamento com dois níveis é a adição de pontos centrais. A vantagem é que a técnica não afeta as estimativas já obtidas no delineamento, pois, consiste basicamente na realização de tratamentos adicionais com os valores intermediários dos fatores de níveis contínuos. Caso haja curvatura significativa, deve-se ajustar o delineamento aumentando os níveis dos fatores contínuos (MONTGOMERY, 2009). Essa técnica é descrita na próxima seção.

2.6.1. Pontos centrais

Apesar do modelo de regressão geral do experimento fatorial 2^k possuir os termos de interação que introduz uma curvatura na superfície de resposta, é necessário testar se o modelo necessita de termos quadráticos. Esse teste pode ser realizado por meio da adição de pontos centrais ao experimento fatorial 2^k , para garantir a linearidade dos efeitos dos fatores de um experimento, desde que haja ao menos um fator quantitativo (MONTGOMERY, 2009).

Um modelo geral para um experimento com dois fatores e dois níveis que inclui efeitos de segunda ordem pode ser

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (43)$$

em que β_{11} , β_{22} são os coeficientes de regressão que medem os efeitos quadráticos puros (MONTGOMERY, 2009).

Um ponto central é o nível central do fator, ou seja, $x_i = 0$ quando $-1 \leq x_i \leq 1$, por esse motivo a necessidade de o fator ser quantitativo. O método consiste em adicionar c replicações desses pontos ao experimento e verificar se a diferença entre a média dos pontos fatoriais e a média dos pontos centrais é significativa. Se a diferença for identificada, então há curvatura nos efeitos dos fatores e deve-se analisar a possibilidade de aumentar os níveis do referido fator (MONTGOMERY, 2009).

Essa técnica é uma etapa inicial para verificar a adequação do modelo, adicionalmente, deve-se verificar as suposições do modelo, conforme descrito na próxima seção.

2.6.2. Diagnóstico do modelo

Deve-se verificar as suposições do modelo, previamente descritas no início da seção 2.6, verificando a normalidade, independência, homocedasticidade/variabilidade constante e presença de *outliers* dos resíduos. Para um experimento fatorial de dois fatores, o resíduo é calculado pela Expressão (44)

$$e_{ijm} = y_{ijk} - \hat{y}_{ijk} \quad (44)$$

em que \hat{y}_{ijk} é o valor estimado pelo modelo de regressão e y_{ijk} é o valor observado (MONTGOMERY, 2009; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

Geralmente, a análise prévia dos resíduos é realizada com o auxílio de gráficos. Para construir o gráfico de probabilidade, deve-se organizar os dados em ordem crescente e representar graficamente as observações ordenadas $x_{(j)}$ *versus* a frequência acumulada observada, obtida por

$$\frac{j - 0,5}{n} \quad (45)$$

no papel de probabilidade apropriado, em que n é o número de observações e j é a ordem da posição da observação ordenada. O gráfico de probabilidade normal dos dados deve ser aproximadamente uma reta, para que a hipótese de normalidade seja garantida (MONTGOMERY, 2009).

Alternativamente, pode-se aplicar o teste Anderson-Darling (1954) para verificação da normalidade. As hipóteses do teste são

$$\begin{aligned} H_0: & \text{os dados seguem uma distribuição normal} \\ H_1: & \text{os dados não seguem uma distribuição normal} \end{aligned} \quad (46)$$

O método utiliza o valor da estatística A^{2*} obtida por

$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0,75}{n} + \frac{2,25}{n^2} \right) \quad (47)$$

em que

$$A^2 = - \frac{\sum_{k=1}^n (2k - 1) [\ln(Z_k) + \ln(1 - Z_{n+1-k})]}{n} - n \quad (48)$$

e Z_k é função de distribuição acumulada da distribuição normal padrão.

A estatística A^2 descrita pela Expressão (48) é utilizada quando μ e σ^2 são estimados, respectivamente, por \bar{X} e s^2 , caso contrário, $A^2=1$. Rejeita-se a hipótese nula se o valor de A^{2*} calculado for superior ao valor tabelado 0,752 para o nível de significância for 5 % (D'AGOSTINO, 1986).

Segundo Montgomery (2009), deve-se investigar cuidadosamente as situações em que a não normalidade dos resíduos for evidenciada. Se houver um resíduo que aparente ser um *outlier* no gráfico de probabilidade normal, deve-se realizar o teste de hipótese de presença de *outliers* nos resíduos. Caso seja evidenciado a presença

de *outliers*, deve-se analisar se os resíduos padronizados seguem uma distribuição normal. Os resíduos padronizados são calculados pela Expressão (49)

$$d_{ij} = \frac{e_{ij}}{\sqrt{QM_E}} \quad (49)$$

em que e_{ij} é o i -ésimo resíduo da j -ésima observação e QM_E é o quadrado médio do erro. Se os resíduos padronizados se aproximam de uma distribuição normal, com média zero e variância um, então não houve violação da suposição de normalidade dos resíduos. Os resíduos padronizados com valores absolutos superiores a 3 ou 4 desvios-padrão podem ser fortemente considerados *outliers* e, neste caso, deve-se verificar se houve problemas com a coleta dos dados. Caso não tenha ocorrido falhas na coleta, conclui-se que houve violação da suposição de normalidade dos resíduos e, o modelo não é uma boa aproximação para o processo.

O *Box Plot* é um gráfico utilizado para verificar a presença de *outliers* em um conjunto de dados. Alternativamente, o teste de Grubbs (1969) é utilizado para verificar a hipótese de que não há presença de *outliers* e consiste em organizar os dados em ordem crescente e em calcular as estatísticas

$$G_1 = \frac{\bar{y} - y_{min}}{S} \quad (50)$$

$$G_2 = \frac{y_{max} - \bar{y}}{S} \quad (51)$$

em que y_{min} e y_{max} são os possíveis *outliers*, \bar{y} é a média amostral e S é o desvio-padrão amostral. Se os valores obtidos pelas estatísticas apresentadas na Expressão (50) e Expressão (51) forem superiores ao valor crítico tabelado, ao nível de significância e tamanho da amostra adequados, rejeita-se a hipótese de que não há *outliers*.

Dando continuidade à avaliação dos pressupostos do modelo, pode-se testar a igualdade das variâncias utilizando as hipóteses

$$H_0: \text{todas as variâncias são iguais} \quad (52)$$

$$H_1: \text{ao menos uma variância é diferente das demais}$$

por meio do teste Bartlett (1947) em que a estatística calculada possui uma distribuição χ^2 com $k-1$ graus de liberdade quando as k amostras aleatórias têm população normal e são independentes. Inicialmente, calcula-se as k variâncias amostrais $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_k^2$ das amostras de tamanhos $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, de forma que

$$\sum_{i=1}^k n_i = N \quad (53)$$

Em seguida, a estatística

$$\chi_{calc}^2 = \frac{q}{c} \quad (54)$$

em que

$$q = (N - k) \log_{10} S_p^2 - \sum_{i=1}^k (n_i - 1) \log_{10} S_i^2 \quad (55)$$

$$c = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{i=1}^k (n_i - 1)^{-1} - (N - k)^{-1} \right) \quad (56)$$

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2}{N - a} \quad (57)$$

e S_i^2 a variância amostral da i -ésima população. Quando as variâncias amostrais têm diferença significativa, a estatística q assume um valor elevado, porém, quando são todas iguais, q assume o valor zero. A hipótese nula é rejeitada se a estatística

calculada pela Expressão (54) for superior ao valor crítico tabelado ao nível de significância estabelecido (DEVOR *et al.*, 1992; VORAPONGSATHORN *et al.*, 2004).

Devido a sensibilidade à violação da hipótese de normalidade do teste Bartlett, pode-se utilizar alternativamente o teste de Levene (1960). O software Minitab utiliza o teste de Levene modificado por Brown & Forsythe (1974), em que se considera a mediana da amostra (M_i) como estimador da média e calcula-se a estatística

$$W_{50} = \left(\frac{N - k}{k - 1} \right) \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{Z}_i^{(m)} - \bar{Z}_{..}^{(m)})^2}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Z_{ij}^{(m)} - \bar{Z}_i^{(m)})^2} \quad (58)$$

em que N é definido pela Expressão (53), e

$$Z_{ij}^{(m)} = |Z_{ij} - M_i| \quad (59)$$

$$\bar{Z}_i^{(m)} = n_i^{-1} \sum_{j=1}^{n_i} Z_{ij}^{(m)} \quad (60)$$

$$\bar{Z}_{..}^{(m)} = n^{-1} \sum_{i=1}^k n_i \bar{Z}_i^{(m)} \quad (61)$$

Da mesma forma, se a estatística calculada pela Expressão (58) for superior ao valor crítico tabelado, rejeita-se a hipótese de igualdade das variâncias (VORAPONGSATHORN *et al.*, 2004).

Por fim, a verificação da hipótese de independência pode ser realizada por meio do gráfico de resíduos *versus* a ordem da rodada na qual o experimento foi executado. A identificação de um padrão no posicionamento dos pontos deste gráfico pode indicar que as observações não são independentes (MONTGOMERY, 2009).

Adicionalmente, pode-se identificar a variabilidade entre os níveis de um fator comparando a dispersão do gráfico de resíduos *versus* níveis do fator. A identificação da aleatoriedade do experimento pode ser realizada por meio do gráfico de resíduos *versus* valores ajustados/preditos, em que não deve haver padrão no posicionamento dos pontos. A aleatoriedade deve existir para garantir que os efeitos de quaisquer variáveis de ruído sejam equilibrados (MONTGOMERY, 2009).

DeVor *et al.* (1992) citam alguns exemplos de falta de aleatoriedade dos resíduos (FIGURA 17) e os classificam da seguinte maneira

- a) Tendência linear que pode ser um indicativo de ruído não controlado no experimento;
- b) Tendência constante (positiva ou negativa) que pode ser um indicativo de erro na estimativa da média;
- c) Tendência periódica que pode ser um indicativo de ruído cíclico como dia-noite-dia;
- d) Tendência quadrática que pode ser um indicativo de efeitos com ordens superiores;
- e) O modelo não considerou a média ou o efeito da interação associada ao x_i , indicando que a variável e/ou o efeito de interações que a envolvam devem ser incluídas ao modelo;
- f) Variabilidade não uniforme indicando que há uma variação dos níveis em função de x_i ;
- g) Tendência indicativa de instabilidade no experimento que pode ser, por exemplo, uma habilidade adquirida pelo experimentador devido às atividades repetitivas;
- h) Tendência de aumento de variabilidade que pode ser um indicativo de necessidade de transformação dos dados como a logarítmica;
- i) Tendência indicativa de presença de *outliers* entre as replicações do experimento;
- j) Variabilidade irregular indicando uma possível falha no sistema de medição adotado.

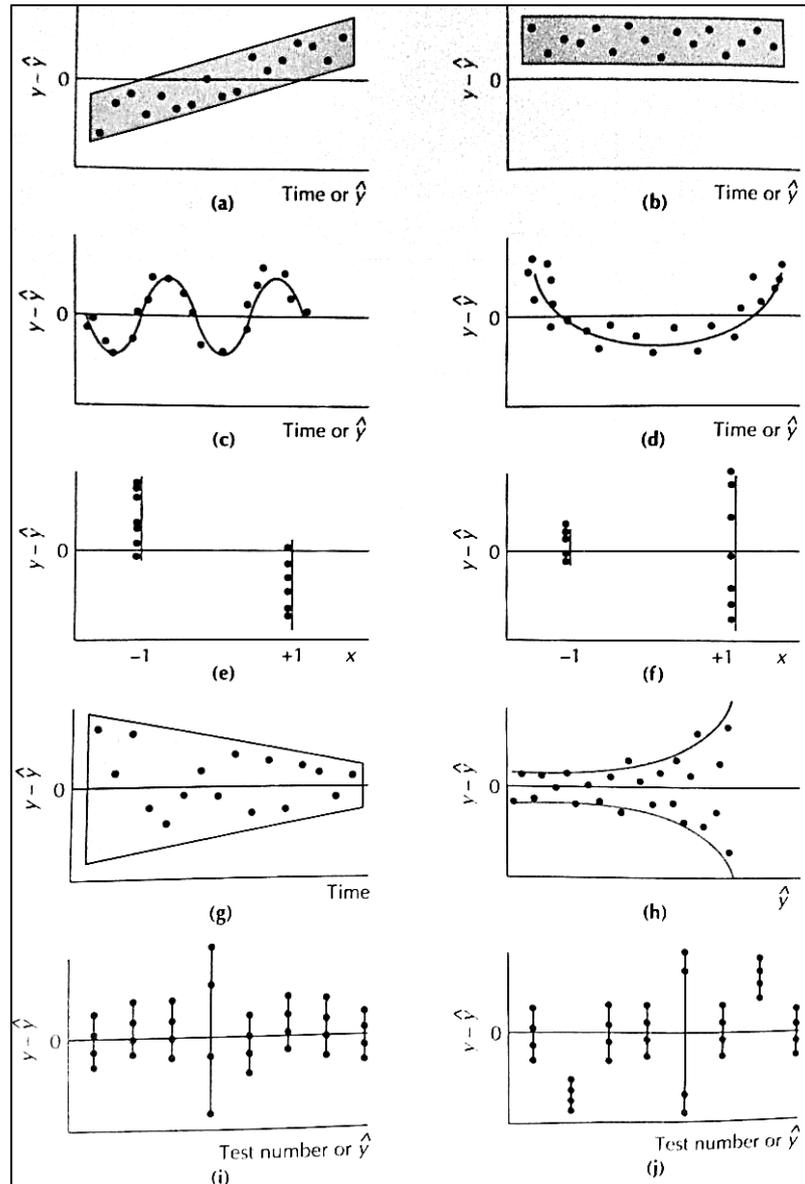


FIGURA 17 – FALTA DE ALEATORIEDADE DOS RESÍDUOS
 Fonte: DEVOR *et al.* (1992)

Concluída a análise dos pressupostos do modelo, deve-se reduzir a variabilidade do processo para que ele se torne robusto. Uma técnica muito utilizada para obter um projeto robusto foi desenvolvida por Genichi Taguchi e é descrita na próxima seção.

2.7. MÉTODO DE TAGUCHI

Nos estudos de robustez de um processo, tem-se o objetivo de determinar parâmetros de um processo de forma que o produto seja tão próximo quanto possível do valor alvo desejado e que a variabilidade em torno desse alvo seja mínima. Genichi

Taguchi introduziu o planejamento de projeto robusto para resolver esse tipo de problema, baseando-se na classificação das variáveis de controle (controláveis) e variáveis de ruído (não controláveis) do processo. Sabendo-se a classificação, deve-se encontrar as especificações para as variáveis de controle que minimizem a variabilidade na resposta causada devido às variáveis de ruído, admitindo para efeito de experimento que as variáveis de ruído podem ser controladas (MONTGOMERY, 2004; FOWLKES *et al.*, 1995).

Com a finalidade de melhorar a qualidade sem eliminar ou controlar a variação causada por ruídos, o projeto por parâmetros se torna menos dispendioso e com custo reduzido se comparado aos métodos que tentam controlar todas as variáveis de um processo. Por meio da redução das tolerâncias, a variação do processo é reduzida, o que contribui para o aperfeiçoamento da qualidade. Em geral, os fatores que não são controlados são os fatores de ruído, que podem ser internos, externos ou de produto para produto. Além disso, a identificação da variação na resposta causada por um fator pode ser controlada a fim de reduzir a variação do processo. É importante destacar que o sistema de medição deve ser capaz de identificar as variações das características medidas para que a metodologia obtenha sucesso (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992; PHADKE, 1989). Para quantificar a variabilidade do processo, Taguchi desenvolveu a função perda, que é descrita na próxima seção.

2.7.1. Função Perda de Qualidade

A função perda de qualidade quantifica a variabilidade de um processo, com base nos limites de especificação do produto, no custo por unidade produzida e na centralização da distribuição dos produtos. Para que o produto seja cada vez mais aceito pelo consumidor, a variação do mesmo deve ser reduzida continuamente, mesmo que dentro da tolerância. Um produto tem sua qualidade avaliada com base nas características que definem seu desempenho em relação às exigências e expectativas do consumidor. Para Taguchi, a qualidade está relacionada com a perda causada para a sociedade por um produto durante seu ciclo de vida e, esta perda, deve ser minimizada a fim de reduzir os custos de produção e consumo. Nesse contexto, a função perda representa uma curva que é a somatória das curvas de custos do fabricante e do consumidor, conforme ilustrado na FIGURA 18. Nela é

possível identificar em qual momento ocorre a perda mínima, neste caso, quando o produto estiver próximo do valor nominal (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992; PHADKE, 1989).

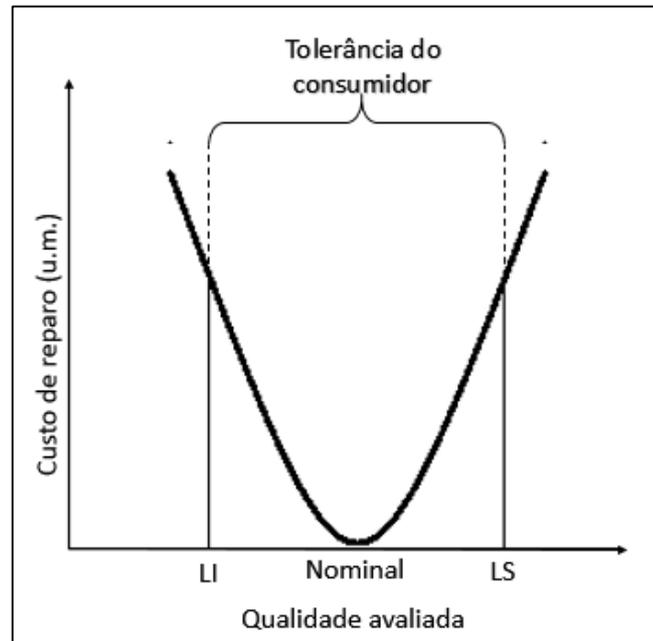


FIGURA 18 – FUNÇÃO PERDA DE QUALIDADE DE TAGUCHI
Fonte: O autor (2016)

Em que LI é o limite inferior, LS é o limite superior de tolerância e u.m. é a abreviação de unidade monetária.

Taguchi definiu a função perda matematicamente com a seguinte expressão

$$L = k(y - m)^2 \quad (62)$$

em que L é a perda associada ao valor y da característica de qualidade, m é o valor nominal da especificação e k é o coeficiente de perda da qualidade. Para estimar a perda média por produto, utilizando a função perda generalizada para o caso nominal-é-melhor, calcula-se

$$L = k \frac{[(y_1 - m)^2 + (y_2 - m)^2 + \dots + (y_N - m)^2]}{N} \quad (63)$$

em que N é o número de produtos amostrados. Para um número grande de produtos amostrados, essa expressão é equivalente a

$$L = k[S^2 + (\bar{y} - m)^2] \quad (64)$$

em que S^2 é a variância amostral, \bar{y} é a média da amostra e $(\bar{y} - m)$ é o desvio da média em relação ao valor nominal m . Dessa forma é possível determinar a amplitude de especificação da distribuição dos produtos. A vantagem econômica para o emprego desse cálculo é que a função perda altera o intervalo de especificação caso o custo de produção seja reduzido (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992; PHADKE, 1989).

Existem outros casos de função perda além da nominal-é-melhor, por exemplo, função perda menor-é-melhor e maior-é-melhor. Definindo-se $m = 0$ na Expressão (64), ela pode ser reescrita para o caso menor-é-melhor quando valores negativos não são permitidos. Assim

$$L = k[S^2 + (\bar{y})^2] \quad (65)$$

Para o caso maior-é-melhor, a Expressão (64) será

$$L = \frac{k}{\bar{y}} \left[1 + \left(\frac{3S^2}{\bar{y}^2} \right) \right] \quad (66)$$

As funções perda nominal-é-melhor, menor-é-melhor e maior-é-melhor são ilustradas nas FIGURA 19, FIGURA 20 e FIGURA 21, respectivamente (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992; PHADKE, 1989).

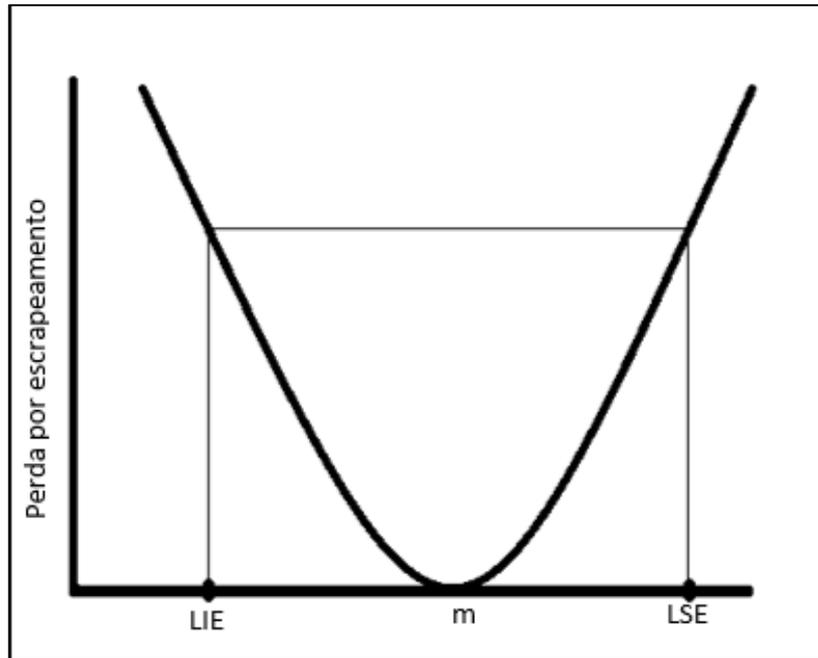


FIGURA 19 – NOMINAL-É-MELHOR
Fonte: O autor (2016)

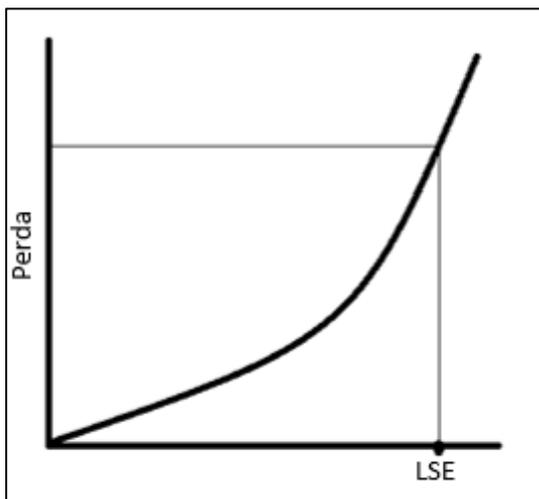


FIGURA 20 – MENOR-É-MELHOR
Fonte: O autor (2016)

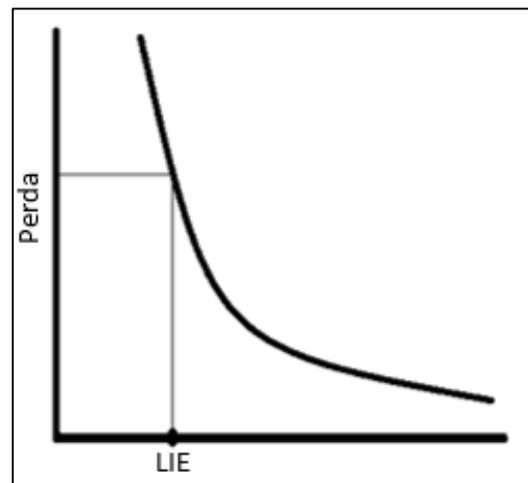


FIGURA 21 – MAIOR-É-MELHOR
Fonte: O autor (2016)

2.7.2. Arranjos Ortogonais

Para desenvolver um produto é necessário encontrar os parâmetros que aperfeiçoam as características desejadas de forma que sejam aceitáveis ou ótimas para aplicação. Para obter o melhor desempenho, deve-se encontrar qual metodologia é mais econômica e, como já visto na seção 2.5.1, o planejamento fatorial é uma metodologia economicamente eficiente para a caracterização de produtos e melhoria da qualidade. Uma outra metodologia é a estratégia de arranjos ortogonais que é

baseada na ortogonalidade entre os fatores e dessa forma, necessita de uma quantidade reduzida de amostras para um experimento (ROSS, 1991).

O arranjo ortogonal permite que todos os graus de liberdade do erro sejam alocados aos graus de liberdade dos fatores. Quanto mais graus de liberdade estiverem associados a um fator, maior é a quantidade de informações referentes ao efeito do mesmo. O arranjo ortogonal é selecionado de acordo com a quantidade de fatores e interações de interesse e com a quantidade de níveis de cada fator. Se houver fatores com dois níveis e fatores com três níveis, o fator predominante, de maior grau de liberdade indicará o tipo de arranjo a ser utilizado (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992).

As colunas disponíveis nos arranjos ortogonais para atribuição dos fatores também podem estimar o efeito das interações. A distribuição dessas colunas para as interações pode ser determinada por meio de gráficos lineares ou tabelas triangulares, segundo Taguchi & Wu (1979). Entretanto, pode ocorrer o mascaramento do efeito de interações com efeitos principais quando um fator é inserido no experimento, devido à redução do número de ensaios. Isso ocorre geralmente com interações de terceira ordem ou mais, reduzindo o experimento à resolução II (definição em 2.5.2). Nesse caso, o novo fator deve estar posicionado na coluna de interação de ordem superior (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992; PHADKE, 1989).

Quando ocorrer de os fatores significativos possuírem níveis múltiplos, os arranjos ortogonais devem ser adaptados a fim de manter a ortogonalidade do arranjo. A adaptação é realizada por meio da fusão de colunas mutuamente interativas para que o mascaramento entre as interações seja minimizado. A quantidade de colunas fundidas é igual a quantidade de graus de liberdade do fator com níveis múltiplos. Nessa fusão, as combinações entre as colunas são analisadas a fim de identificar um padrão que corresponda aos níveis necessários, esse padrão deve ter um número equilibrado de ensaios para cada nível e a ordem não é necessária (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995).

A metodologia de Taguchi consiste em cruzar um planejamento ortogonal para fatores controláveis com um planejamento ortogonal para os fatores de ruído. A razão sinal-ruído combina informações sobre a média e a variância, de forma que seu valor máximo irá minimizar a variabilidade das variáveis ruído (MONTGOMERY, 2004). Essa razão é descrita na seção seguinte.

2.7.3. Razão Sinal – Ruído

Taguchi desenvolveu a razão sinal-ruído com a ideia de medir a variação causada pelo fator por meio da combinação de efeito e repetições de observações do comportamento do mesmo. As fórmulas para calcular essa razão, de acordo com a característica pretendida, são

- Menor-é-melhor

$$S/R_{Me} = -10 \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r y_i^2 \right) \quad (67)$$

- Nominal-é-melhor quando o desvio-padrão é independente da média

$$S/R_N = -10 \log V_e \quad (68)$$

- Nominal-é-melhor quando a média e o desvio-padrão variam juntos

$$S/R_N = 10 \log \left(\frac{V_m - V_e}{r V_e} \right) \quad (69)$$

- Maior-é-melhor

$$S/R_{Ma} = -10 \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (70)$$

em que

$$V_m = \frac{SQ_m}{v_m} \quad (71)$$

r é o número de repetições em um ensaio e ν_m é a quantidade de graus de liberdade do fator (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995; DEVOR *et al.*, 1992; PHADKE, 1989).

O aumento do valor médio de S/R significa redução na variação, independente da característica avaliada. Dessa forma, o projeto por parâmetros identifica influências na média com base na ANOVA e as influências na variação com base na razão S/R. Assim, é possível classificar os fatores de acordo com as classes

- Classe I: Fatores que influenciam média e variação
- Classe II: Fatores que influenciam somente a variação
- Classe III: Fatores que influenciam somente a média
- Classe IV: Fatores sem influência

Realizada a classificação dos fatores, é possível escolher os níveis dos fatores das classes I e II de forma que a variação da classe III seja reduzida. Já a classe IV pode ser atribuída com o nível mais econômico, desde que não ocorra influência no processo (ROSS, 1991; FOWLKES *et al.*, 1995).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos, procedimentos e metodologias utilizadas.

3.1. MATERIAIS

Para a realização dos experimentos foram utilizados dois lotes de cerâmica comercial de zircônia estabilizada com ítria 8% (YSZ, do inglês *Yttria Stabilized Zirconia*), produzidas por *tape-casting* pela *Fuel Cell Materials*. As amostras foram coletadas de um lote de um quilograma de pó de YSZ nanométrico com diâmetro médio da partícula (d_{50}) de 0,5 μm de tamanho de cristalito e área de superfície de 153,4 m^2/g e de um lote de um quilograma de pó de YSZ micrométrico com diâmetro médio da partícula 0,7 μm (d_{50}) e área de superfície de 6,1 m^2/g .

Como o objetivo desta dissertação é contribuir para o desenvolvimento de um material com alta densidade relativa (acima de 95% da teórica), a variável resposta a ser maximizada, foi a densidade aparente de cada amostra, medida após a sinterização. Definida a variável resposta, foram analisados quais os possíveis fatores que influenciam no processo de sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS), e foram selecionados a granulometria do pó e temperatura de sinterização como os fatores mais influentes nos resultados de densidade. Os níveis de granulometria (dimensão das partículas do pó) foram a micrométrica e a nanométrica, o que caracterizou esse fator como uma variável qualitativa. As temperaturas de sinterização selecionadas foram 1000 e 1200 $^{\circ}\text{C}$. Os demais fatores do processo foram fixados e serão apresentados a seguir.

3.2. EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

Cada amostra tinha 0,52 g de pó e a matriz utilizada foi de grafite com 10 milímetros de diâmetro interno. Manteve-se a pressão atmosférica da câmara abaixo de 0,5 mPa. A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o tempo de patamar na temperatura de sinterização foi de 5 minutos. Durante esses 5 minutos, a pressão de compactação foi de 50 MPa. A medição da temperatura durante o

processamento foi realizada por meio do pirômetro infravermelho focalizado em um furo cego localizado radialmente a pressão de compactação.

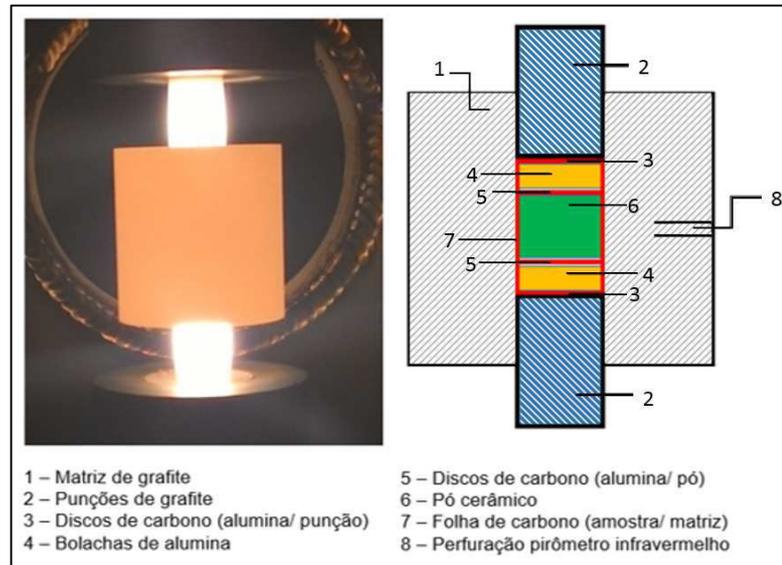


FIGURA 22 – SISTEMA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Fonte: O autor (2016)

Na FIGURA 22 é ilustrado o sistema de preparação das amostras. A ilustração contém do lado esquerdo uma foto da matriz durante o processamento via SPS e do lado direito uma ilustração de um corte axial do sistema, em que a medida de 0,52 gramas do pó (6) era colocada na matriz de grafite (1) com 10 milímetros de diâmetro interno. Dois discos de folha de carbono eram colocados sob e sobre o pó (5), para evitar contato direto do pó com a alumina. Em seguida, bolachas de 3 milímetros de altura de alumina (4) eram colocadas sob e sobre as folhas de carbono, com o objetivo de isolar eletricamente o material, evitando o fluxo de corrente elétrica através do pó e, de maneira que o aquecimento ocorresse por meio de condução. Mais dois discos de folha de carbono eram inseridos (3), dessa vez para evitar contato entre os discos de alumina e os punções. Toda essa composição era envolvida por uma folha de grafite (7) para evitar o contato dos componentes da amostra com matriz de grafite. A matriz era fechada com os punções de grafite (2) mencionados acima, em ambos os lados. A medição da temperatura durante o processamento foi realizada por meio do pirômetro infravermelho que realizava a medição na perfuração lateral da matriz (8). A matriz era inserida no forno do SPS e, aplicava-se a pré-compactação de 10 Mpa, necessária para estabilizar o pó dentro da matriz. O forno era fechado, o ar interno

era removido para obtenção de vácuo parcial, em que a pressão interna da câmara do forno era programada para atingir 0,0005 Pa.

O forno de SPS utilizado foi o modelo SPS 10-4 fabricado pela GT Advanced Technologies, de propriedade do ISI Eletroquímica, exibido na FIGURA 23.



FIGURA 23 – SPS GT ADVANCED TECHNOLOGIES SPS 10-4 EM OPERAÇÃO
Fonte: O autor (2016)

O processo de sinterização foi realizado da seguinte forma: como o pirômetro infravermelho mede somente temperaturas acima de 450 °C, a pressão de compactação foi aumentada de 10 MPa para 20 MPa, em seguida a corrente elétrica foi delimitada em 10 % da capacidade do equipamento até que se atingisse a temperatura de 600 °C (procedimento indicado pelo fabricante do equipamento de SPS). A partir desse momento, a pressão de compactação era aumentada para 50 MPa e o equipamento era programado para utilizar a potência necessária para atingir a temperatura programada. Então, a matriz foi aquecida a uma taxa de 100 °C/min até atingir a temperatura de sinterização definida para a amostra. O tempo que a amostra permanecia na temperatura de sinterização era de 5 minutos. A matriz foi resfriada a uma taxa de 100 °C/min até a temperatura ambiente e em seguida foi removida a pressão de compactação. O vácuo foi quebrado e a matriz foi desmontada para que a amostra sinterizada fosse retirada.

Para o tratamento de remoção de carbono das amostras sinterizadas, as amostras foram colocadas em um forno Mufla Jung e foram aquecidas até atingir 1000

°C com uma taxa de 10 °C/min de aquecimento. O tempo de patamar foi de duas horas. A taxa de resfriamento também foi de 10 °C/min, tratamento descrito por Garbayo *et al.* (2012).

A medição da característica de densidade foi realizada pelo método de Arquimedes em uma balança Metler Toledo modelo XS204, utilizando imersão em água destilada, em que cada amostra foi pesada a seco e em seguida colocada por duas horas em água destilada com uma temperatura de 90 °C para preenchimento dos poros acessíveis. Na sequência, foi medida a massa em imersão, também em água destilada. Com a variação do peso, determinou-se a densidade aparente da amostra (ISO 5017:2015). Para calcular a densidade aparente, dentre os valores disponíveis na literatura, foi selecionado o valor de densidade teórica de 5,901 g/cm³, baseando-se na pesquisa de Rajeswari (2012).

3.3. MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Foi utilizado o delineamento fatorial completo de dois fatores com dois níveis. A vantagem de utilizar esse método é a possibilidade de obter informações aproximadas de temperaturas que não foram testadas nas amostras com base no modelo de regressão. Foram rodadas três réplicas do delineamento, em que cada réplica possuía 4 combinações de tratamentos, totalizando 12 amostras. Com os dados obtidos no delineamento, a técnica ANOVA foi aplicada, para verificar a influência causada devido à mudança dos níveis dos fatores definidos, sempre ao nível de significância de 5%, ou seja, nível de 95% de confiança. Foi utilizado o Minitab® 2013 (versão 17.1.0) para efetuar os cálculos estatísticos e obter os gráficos para análise.

Dando continuidade a pesquisa, foi realizado um levantamento de possíveis fatores, não incluídos na pesquisa inicial, que pudessem causar influência nos resultados de densidade aparente do material estudado. Decidiu-se realizar uma avaliação do efeito dos discos isolantes de corrente elétrica do sistema. Além disso, aumentaram-se os níveis de temperatura de processamento devido aos resultados obtidos anteriormente.

Os fatores selecionados para o segundo experimento foram a granulometria do pó, a temperatura de sinterização e a presença da alumina no sistema. Os níveis para a granulometria foram micrométrica e nanométrica, as temperaturas de sinterização

utilizadas foram 1000, 1067, 1134 e 1200 °C e a alumina do sistema foi classificada como “com” ou “sem” alumina.

Foi utilizado o Método de Taguchi para analisar os fatores, de forma que a quantidade de amostras fosse reduzida. Devido à quantidade de fatores e de níveis, a matriz L_{16} foi utilizada. O modelo da L_{16} foi selecionado para três fatores, em que dois fatores possuem dois níveis e um fator possui quatro níveis, representado por L_{16} ($4^1 2^2$). Com este método também é possível obter um modelo de regressão que aproxima o valor da densidade aparente em todo o intervalo testado. Foram rodadas duas réplicas da combinação L_{16} , totalizando 32 amostras. A opção para a análise dos efeitos escolhida foi maior-é-melhor. Aplicou-se a ANOVA nas observações obtidas, utilizando o nível de significância de 5%.

A preparação das amostras foi realizada da mesma maneira que a pesquisa inicial, porém, nas amostras indicadas com o nível “sem” alumina pela L_{16} a alumina não era inserida. O processo de sinterização, o tratamento de remoção de carbono e a medição da densidade aparente foram realizados de acordo com o mesmo procedimento descrito anteriormente.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo os dados obtidos nos experimentos realizados para esta dissertação são apresentados, bem como a análise e discussão dos resultados.

4.1. DELINEAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA DOIS FATORES

A TABELA 4 contém os valores de densidade aparente das amostras obtidas nas rodadas das três réplicas, para os tratamentos definidos no planejamento fatorial completo de dois fatores com dois níveis, conforme descrito no capítulo 3.

TABELA 4 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ DO DELINEAMENTO FATORIAL COMPLETO

| Temperatura de sinterização (°C) | Granulometria do pó | Densidade aparente (g/cm ³) | | |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|-----------|-----------|
| | | Réplica 1 | Réplica 2 | Réplica 3 |
| 1000 | Micro | 5,627 | 5,888 | 5,914 |
| 1000 | Nano | 5,705 | 5,734 | 5,766 |
| 1200 | Micro | 5,575 | 5,770 | 5,889 |
| 1200 | Nano | 5,792 | 5,915 | 5,853 |

A TABELA 5 contém os resultados de densidade aparente das amostras definidas por meio dos tratamentos para os pontos centrais do fator temperatura de sinterização, pois, a granulometria é um fator qualitativo.

TABELA 5 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ DOS PONTOS CENTRAIS

| Temperatura de sinterização (°C) | Granulometria do pó | Densidade aparente (g/cm ³) | |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|-----------|
| | | Réplica 1 | Réplica 2 |
| 1100 | Micro | 5,880 | 5,836 |
| 1100 | Nano | 5,770 | 5,737 |

A ANOVA obtida com o subsídio do software Minitab, ao nível de significância de 5 %, é apresentada na TABELA 6.

TABELA 6 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Granulometria | 1 | 0,000716 | 0,000716 | 0,06 | 0,805 |
| Temperatura | 1 | 0,002133 | 0,002133 | 0,19 | 0,670 |
| Interação | 1 | 0,025208 | 0,025208 | 2,26 | 0,161 |
| Curvatura | 1 | 0,001210 | 0,001210 | 0,11 | 0,748 |
| Erro | 11 | 0,122660 | 0,011151 | | |
| Total | 15 | 0,151927 | | | |

em que FV é a Fonte de Variação, GL é o número de Graus de Liberdade, SQ é a Soma dos Quadrados, QM é o Quadrado Médio, valor F é o F calculado e Valor-p é o p calculado, conforme descrito na seção 2.4. Com os resultados obtidos, concluiu-se que não há tratamentos com influência significativa nos fatores, ao nível de significância de 5 %, pois, todos os valores na coluna Valor-p são maiores que 5 %.

Por meio do resultado da porcentagem de contribuição, verificou-se que o modelo de regressão obtido com esses fatores explica apenas 19,26 % da variação da resposta do processo, conforme Expressão (74).

$$P = \frac{SQ_A + SQ_B + SQ_{AB} + SQ_{curvatura}}{SQ_{TOTAL}} * 100 \quad (72)$$

$$P = \frac{0,029267}{0,151927} * 100 \quad (73)$$

$$P = 19,26 \quad (74)$$

Portanto, concluiu-se inicialmente que os fatores envolvidos no delineamento, (tanto os fatores fixos quanto os fatores variáveis) não causavam alterações na característica de densidade aparente da YSZ. Porém, essa conclusão foi questionada, do ponto de vista do processo, uma vez que os fatores envolvidos são os responsáveis pela densificação do material. Com isso, levou-se ao questionamento do procedimento operacional das amostras, mais especificamente às medições de densidade aparente.

Identificou-se, principalmente para os casos de maior temperatura de sinterização, a presença de carbono difundido na superfície das amostras, devido ao

contato direto entre o pó e as folhas de grafite a alta temperatura. O efeito desse fator será descrito na próxima seção.

4.1.1. Efeito da remoção do carbono das amostras

De acordo com Koshimizu *et al.* (2012), o carbono pode influenciar na densificação do material, visto que em alguns processos cerâmicos a grafite é utilizada intencionalmente como agente formador de poros. A difusão de carbono para dentro da amostra é um resíduo de experimento e deve ser retirado como procedimento padrão, inclusive para não mascarar resultados, como a condutividade. Por esse motivo, fez-se necessário a aplicação de um tratamento de remoção do carbono difundido nas amostras, conforme descrito no capítulo 3. Após esse tratamento, as mesmas amostras foram novamente medidas pelo método de Arquimedes e os resultados das novas densidades são apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ COM REMOÇÃO DE CARBONO

| Temperatura de sinterização (°C) | Granulometria do pó | Densidade aparente (g/cm ³) | | |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|-----------|-----------|
| | | Réplica 1 | Réplica 2 | Réplica 3 |
| 1000°C | Micro | 5,814 | 5,952 | 5,939 |
| 1000°C | Nano | 5,878 | 5,627 | 5,793 |
| 1100°C | Micro | 5,944 | 5,895 | |
| 1100°C | Nano | 6,003 | 6,034 | |
| 1200°C | Micro | 5,530 | 5,781 | 5,789 |
| 1200°C | Nano | 5,814 | 5,933 | 5,770 |

Na TABELA 8 os resultados obtidos com o auxílio do software Minitab são apresentados e, dessa vez, por meio da análise dos dados da ANOVA, pode-se concluir que há um indicativo de existência de curvatura, pois, o Valor-p para o efeito da curvatura é inferior ao nível de significância de 5 %. Portanto, deve-se aumentar a quantidade de níveis de temperatura, visto que este é o único fator contínuo que está sendo variado no planejamento. Além disso, há um indicativo de existência de interação entre a granulometria e a temperatura de sinterização, devido ao seu respectivo Valor-p ser inferior ao nível de significância de 5 %. Portanto, pode-se

assumir que os fatores selecionados para o experimento influenciavam na densidade aparente do material.

TABELA 8 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ COM REMOÇÃO DE CARBONO

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Granulometria | 1 | 0,002704 | 0,002704 | 0,27 | 0,614 |
| Temperatura | 1 | 0,012416 | 0,012416 | 1,23 | 0,290 |
| Interação | 1 | 0,056581 | 0,056581 | 5,63 | 0,037 |
| Curvatura | 1 | 0,084001 | 0,084001 | 8,35 | 0,015 |
| Erro | 11 | 0,110597 | 0,010054 | | |
| Total | 15 | 0,266300 | | | |

Verificou-se que o modelo de regressão obtido com esses fatores caracteriza 58,47 % do processo, conforme Expressão (77). Esse modelo apresenta uma porcentagem de contribuição para a caracterização do processo superior ao modelo anterior (19,26 %), indicando que essa segunda análise foi mais eficiente que a inicial.

$$P = \frac{SQ_A + SQ_B + SQ_{AB} + SQ_{curvatura}}{SQ_{TOTAL}} * 100 \quad (75)$$

$$P = \frac{0,155703}{0,266300} * 100 \quad (76)$$

$$P = 58,47 \quad (77)$$

Dessa forma, verificou-se a importância da remoção de carbono antes da realização do procedimento de medição de densidade, para que os dados se tornassem confiáveis. É importante ressaltar que a necessidade da remoção do carbono difundido nas amostras só foi possível de ser identificada devido à ANOVA apresentada na TABELA 6. Caso essa técnica estatística não tivesse sido implementada, dificilmente seria identificado essa influência, e os resultados obtidos não seriam confiáveis.

Verificou-se a adequação do tamanho da amostra para 16 unidades amostrais, estimando-se o desvio-padrão por meio da soma dos quadrados do erro, calculou-se o poder do tamanho da amostra para a diferença mínima de 0,09 g/cm³ (valor médio

entre as diferenças das amostras), ao nível de significância de 5 %. O valor obtido para o poder do tamanho da amostra foi de aproximadamente 61 %, conforme ilustrado na FIGURA 24, portanto o tamanho da amostra é adequado para identificar diferenças a partir de 0,09 g/cm³.

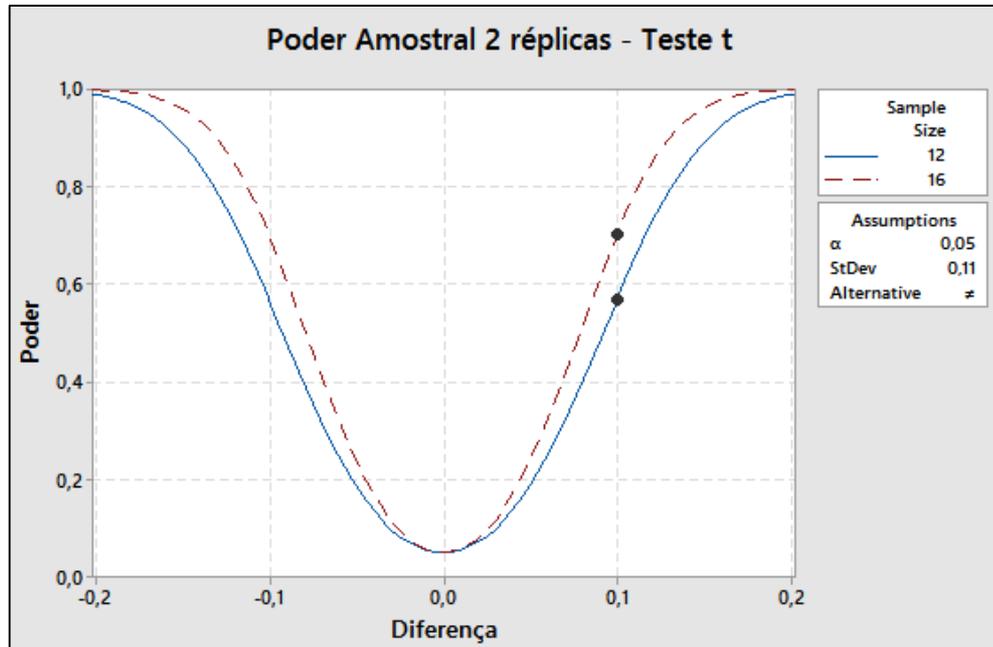


FIGURA 24 - PODER AMOSTRAL 16 OBSERVAÇÕES
Fonte: O autor (2016)

O modelo de regressão é apresentado na Expressão 56, em que \hat{D} é o valor estimado pelo modelo para a densidade aparente, G é o nível de granulometria, T é o nível de temperatura e P é o ponto central. Essas variáveis são codificadas, conforme descrito em 2.6.

$$\hat{D} = 6,156 - 0,742G - 0,000322T + 0,000687GT + 0,1673P \quad (56)$$

De acordo com os gráficos dos resíduos ilustrados na FIGURA 25, obtidos com o auxílio do software Minitab foi realizada a análise dos pressupostos do modelo. O gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados é aproximadamente uma reta, indicando que os resíduos são normalmente distribuídos. O gráfico dos resíduos *versus* ajustados não apresenta um padrão, portanto, indica-se que os resíduos são aproximadamente aleatórios, portanto, pode-se garantir que os efeitos de quaisquer variáveis de ruído são equilibrados. O gráfico dos resíduos *versus* ordem não

apresenta um padrão, portanto, indica-se que a independência é garantida. Porém, o gráfico de histograma dos resíduos não aparenta ser de uma distribuição normal, então, realizou-se um teste adicional – Anderson-Darling, com os resíduos.

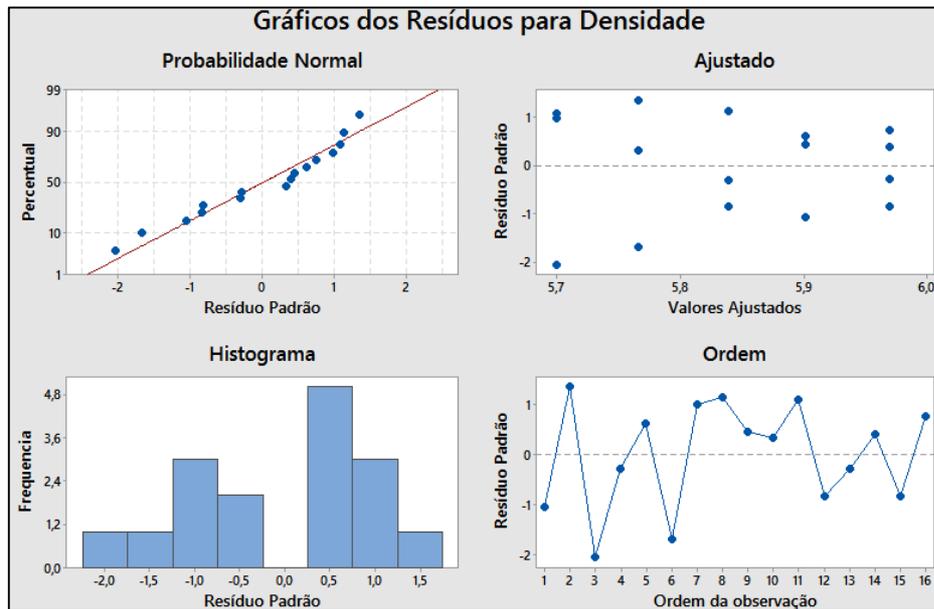


FIGURA 25 - RESÍDUOS FATORIAL
Fonte: O autor (2016)

O teste de Anderson-Darling ilustrado na FIGURA 26 indica que os resíduos são normalmente distribuídos, ao nível de significância de 5 %, em que o valor-p (0,268) obtido é superior ao nível de significância de 5 %.

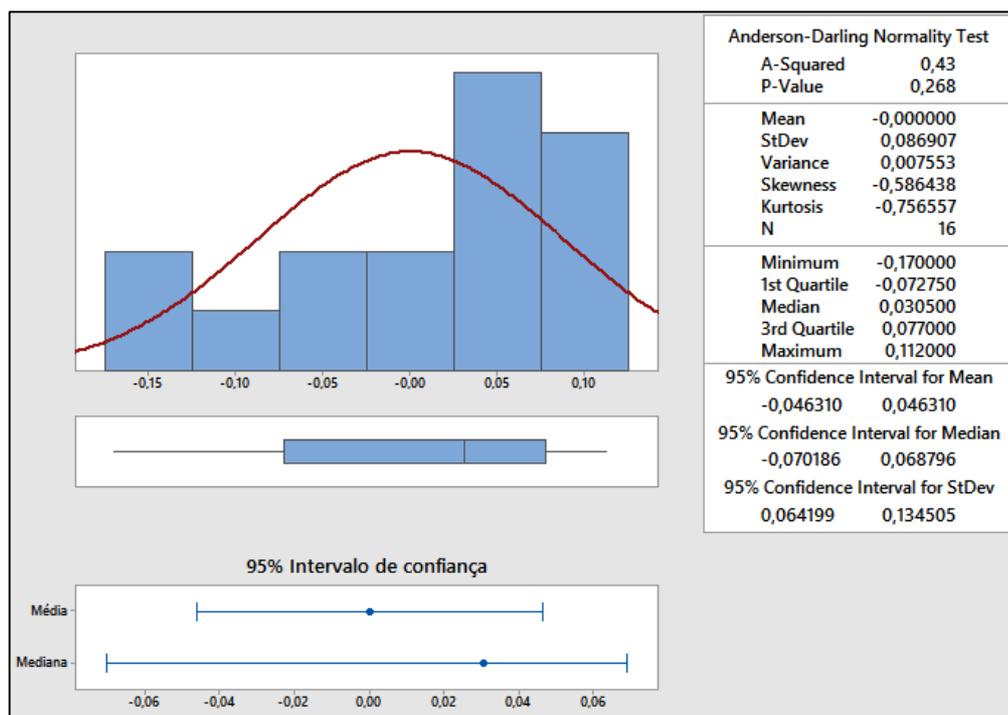


FIGURA 26 - TESTE DE NORMALIDADE MODELO FATORIAL
Fonte: O autor (2016)

Realizou-se o teste de hipóteses para verificar a existência de *outliers*, por meio do teste de Grubbs, conforme ilustrado na FIGURA 27 e, concluiu-se que não há *outliers* nas amostras, pois, o valor-p (0,148) obtido é superior ao nível de significância de 5 %.

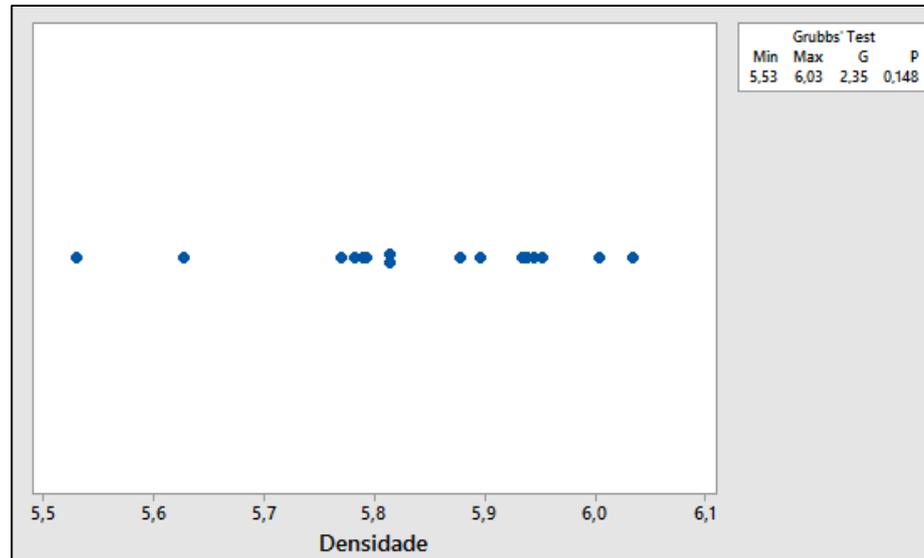


FIGURA 27 – *OUTLIERS* MODELO FATORIAL
Fonte: O autor (2016)

Portanto, verificou-se o diagnóstico do modelo e, pode-se afirmar, que o modelo descrito na Expressão 56 tem os erros normais, independentes e identicamente distribuídos, ou seja, $\varepsilon \text{ iid} \sim N(0; \sigma^2)$ e descreve 58,47 % da variação do processo. Porém, essa porcentagem não é suficiente para caracterizar o processo e, deve-se analisar a influência de fatores adicionais, além dos fatores controlados neste experimento.

Decidiu-se por analisar o efeito da alumina na preparação das amostras, visto que em alguns experimentos a bolacha se rompeu durante o processo de sinterização.

4.2. EFICIÊNCIA DOS DISCOS ISOLANTES DE CORRENTE ELÉTRICA

Com o objetivo de melhorar a caracterização do processo via modelo de regressão, considerando-se a necessidade de analisar outros fatores que podem causar influência no processo, realizou-se a análise dos discos isolantes de corrente elétrica no sistema, nessa pesquisa feitos de alumina. Os experimentos foram planejados com o novo fator, cujos níveis foram “com” e “sem” alumina no conjunto,

definidos por meio da L₁₆ com três fatores de níveis mistos, em que o fator temperatura de sinterização possui quatro níveis e os outros dois possuem dois níveis, conforme descrito no capítulo 3, realizados em duas réplicas.

Na TABELA 9 foram inseridos os valores das medições de densidade aparente das amostras após o tratamento de remoção de carbono.

TABELA 9 – DENSIDADE APARENTE DA YSZ DA MATRIZ L16

| Temperatura de sinterização (°C) | Granulometria do pó | Alumina | Densidade aparente (g/cm ³) | |
|----------------------------------------|------------------------|---------|-----------------------------------------|-----------|
| | | | Réplica 1 | Réplica 2 |
| 1000 | Micro | Com | 5,833 | 5,781 |
| 1000 | Micro | Sem | 5,971 | 5,972 |
| 1067 | Micro | Com | 5,952 | 5,905 |
| 1067 | Micro | Sem | 5,947 | 5,887 |
| 1134 | Micro | Com | 5,834 | 5,939 |
| 1134 | Micro | Sem | 5,835 | 5,919 |
| 1200 | Micro | Com | 5,824 | 5,930 |
| 1200 | Micro | Sem | 5,804 | 5,822 |
| 1000 | Nano | Com | 5,800 | 5,862 |
| 1000 | Nano | Sem | 5,881 | 5,780 |
| 1067 | Nano | Com | 5,765 | 5,677 |
| 1067 | Nano | Sem | 5,552 | 5,700 |
| 1134 | Nano | Com | 5,834 | 5,799 |
| 1134 | Nano | Sem | 5,819 | 5,884 |
| 1200 | Nano | Com | 5,816 | 5,854 |
| 1200 | Nano | Sem | 5,936 | 5,910 |

Conduziu-se a análise do experimento por meio do critério maior-é-melhor. A ANOVA obtida com o auxílio do software Minitab é apresentada na TABELA 10 e, analisando-se o valor-p, não há indicativo de fatores significativos nos resultados de densidade, ao nível de significância de 5 %.

TABELA 10 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Temperatura | 3 | 0,011504 | 0,003835 | 0,79 | 0,576 |
| Granulometria | 1 | 0,025841 | 0,025841 | 5,29 | 0,105 |
| Alumina | 1 | 0,000716 | 0,00716 | 0,15 | 0,727 |
| Temp x Gran | 3 | 0,043143 | 0,014381 | 2,94 | 0,199 |
| Temp x Alum | 3 | 0,009151 | 0,003050 | 0,62 | 0,646 |
| Gran x Alum | 1 | 0,000169 | 0,000169 | 0,03 | 0,864 |
| Erro | 3 | 0,014652 | 0,004884 | | |
| Total | 15 | 0,105175 | | | |

Por meio do resultado do Sumário do Modelo, obtido com o auxílio do software Minitab, verificou-se que o modelo de regressão obtido com esses fatores caracteriza 86,1 % do processo, o que é uma aproximação mais eficiente do que a obtida no planejamento fatorial (58,47 %), atendendo ao critério de ser superior a 75 %. Realizou-se um refinamento dos fatores analisados e uma nova ANOVA foi gerada, desta vez, com a inserção do efeito da interação entre a granulometria e a alumina ao resíduo, pois, o valor obtido pela soma dos quadrados dessa interação é inferior aos demais efeitos. A TABELA 11 apresenta a ANOVA refinada.

TABELA 11 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM INTERAÇÃO GRANULOMETRIA X ALUMINA

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Temperatura | 3 | 0,011504 | 0,003835 | 1,03 | 0,467 |
| Granulometria | 1 | 0,025841 | 0,025841 | 6,97 | 0,058 |
| Alumina | 1 | 0,000716 | 0,000716 | 0,19 | 0,683 |
| Temp x Gran | 3 | 0,043143 | 0,014381 | 3,88 | 0,112 |
| Temp x Alum | 3 | 0,009151 | 0,003050 | 0,82 | 0,545 |
| Erro | 4 | 0,014820 | 0,003705 | | |
| Total | 15 | 0,105175 | | | |

De acordo com os dados da TABELA 11, analisando-se o valor-p, tem-se que a granulometria é um fator aproximadamente significativo, ao nível de significância de 5 %. Por meio do resultado do Sumário do Modelo, obtido com o auxílio do software

Minitab, verificou-se que o modelo de regressão obtido com esses fatores caracteriza 85,9 % do processo, conforme Expressão (80).

$$P = \frac{SQ_A + SQ_B + SQ_C + SQ_{AB} + SQ_{AC}}{SQ_{TOTAL}} * 100 \quad (78)$$

$$P = \frac{0,090355}{0,105175} * 100 \quad (79)$$

$$P = 85,91 \quad (80)$$

Verificou-se a adequação do tamanho da amostra para cada réplica, que possui 16 amostras, estimando-se o desvio-padrão por meio da soma dos quadrados do erro, para que seja identificada a diferença mínima de 0,06 g/cm³ (valor médio entre as diferenças das amostras), ao nível de significância de 5 %. O valor obtido para o poder do tamanho da amostra foi de aproximadamente 100 %, conforme ilustrado na FIGURA 28, portanto o tamanho da amostra é adequado para identificar diferenças a partir de 0,06 g/cm³. Observa-se também, que é possível identificar a diferença de 0,02 g/cm³ com as amostras de tamanho 16, cujo poder é de aproximadamente 95 %.

Gerou-se os gráficos dos resíduos, conforme ilustrado na FIGURA 29. O gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados é aproximadamente uma reta, indicando que os resíduos são normalmente distribuídos. O gráfico de histograma dos resíduos segue uma distribuição aproximadamente normal. O gráfico dos resíduos *versus* ordem não apresenta um padrão, portanto, indica-se que a independência é garantida. Porém, o gráfico dos resíduos *versus* ajustados apresenta um padrão, portanto, indica-se que os resíduos não são aproximadamente aleatórios, portanto, não se pode garantir que os efeitos de quaisquer variáveis de ruído são equilibrados.

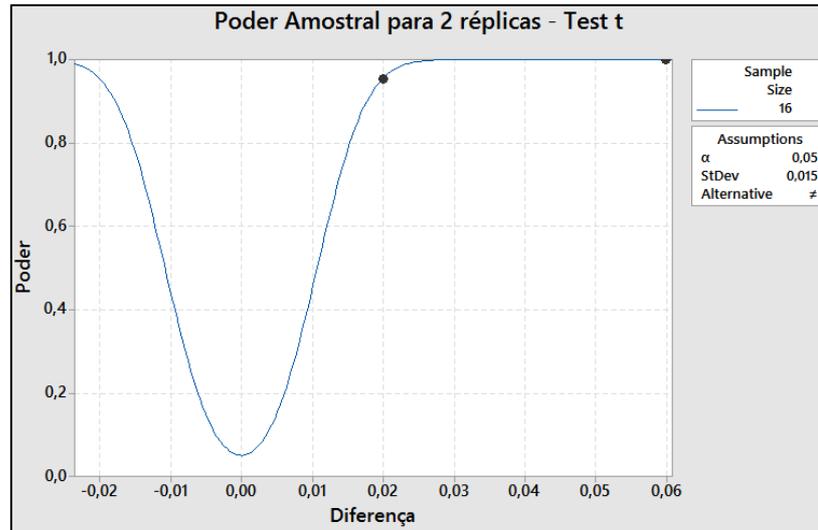


FIGURA 28 – PODER DO TESTE PARA DELINEAMENTO L16
Fonte: O autor (2016)

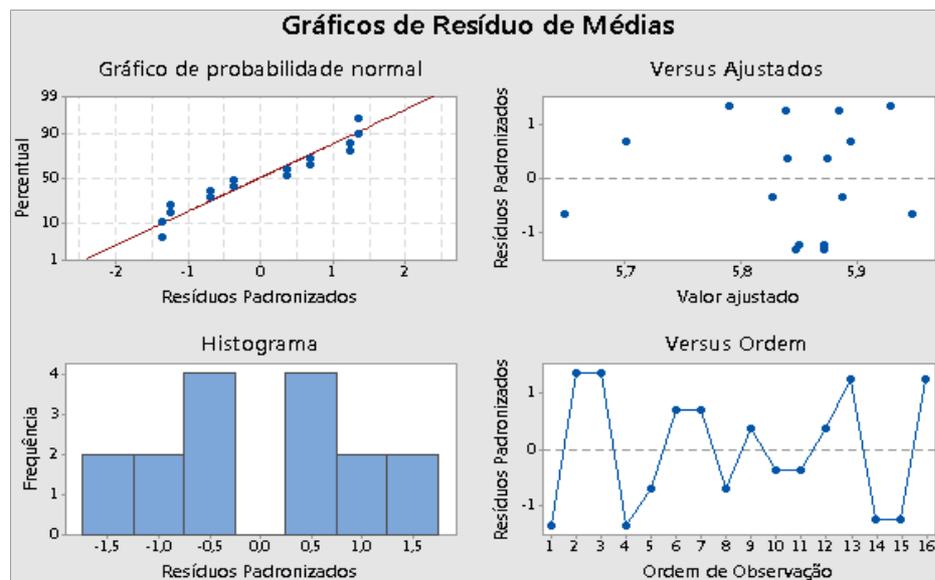


FIGURA 29 – GRÁFICOS DE RESÍDUOS - EFICIÊNCIA DA ALUMINA
Fonte: O autor (2016)

O teste de Anderson-Darling ilustrado na FIGURA 30 indica que os resíduos são normalmente distribuídos, pois, o valor-p (0,104) obtido é superior ao nível de significância de 5 %.

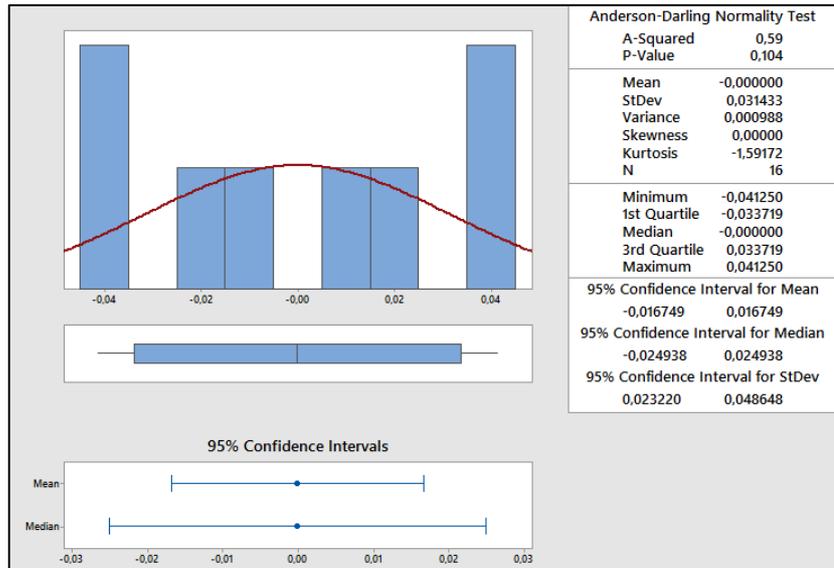


FIGURA 30 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI
Fonte: O autor (2016)

Para verificar a homocedasticidade das réplicas, foram realizados os testes de Levene e, conforme ilustrado na FIGURA 31, as variâncias são iguais, pois, ambos os testes apresentam o valor-p superior ao nível de significância de 5%. Porém, pode-se observar a presença de um *outlier* na réplica 1.

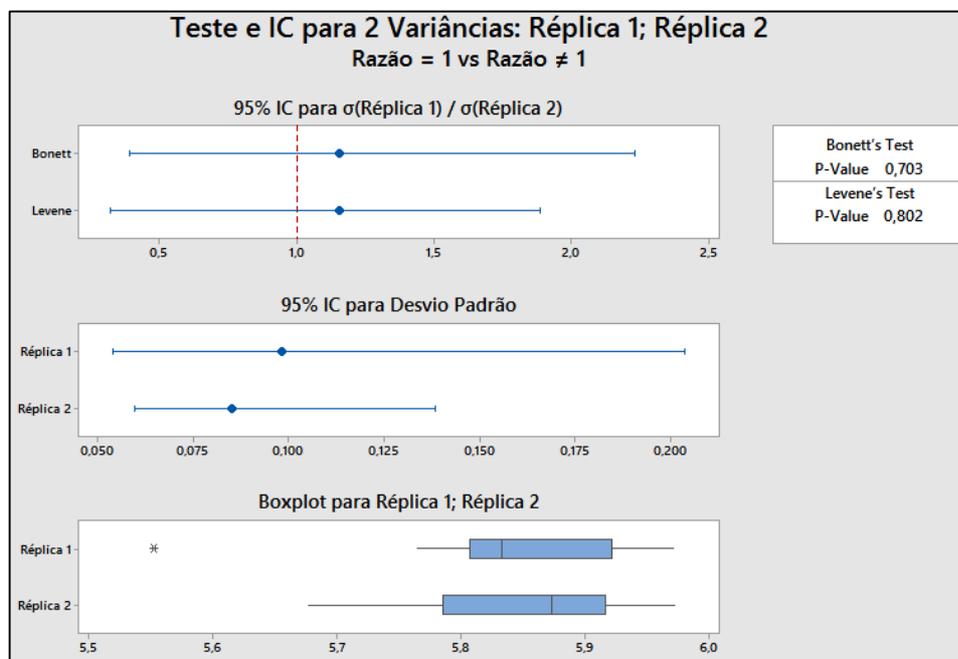


FIGURA 31 - HOMOCEDESTICIDADE L16
Fonte: O autor (2016)

Para verificar a existência de *outliers*, realizou-se o teste de Grubbs, conforme ilustrado na FIGURA 32, e concluiu-se a existência de *outliers* nas amostras da réplica

1, pois, o valor-p (0,007) obtido é inferior ao nível de significância de 5 %. Na FIGURA 33 é ilustrado o mesmo teste, agora para a réplica 2 e, neste caso, concluiu-se que não há *outliers* nas amostras da réplica 2, pois, o valor-p (0,459) obtido é superior ao nível de significância de 5 %. Baseando-se nos resultados apresentados, concluiu-se que as medições da réplica 1 devem ser realizadas novamente.

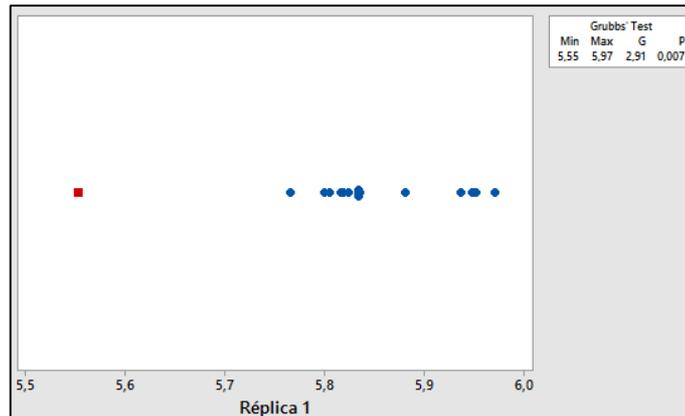


FIGURA 32 – *OUTLIERS* RÉPLICA 1
Fonte: O autor (2016)

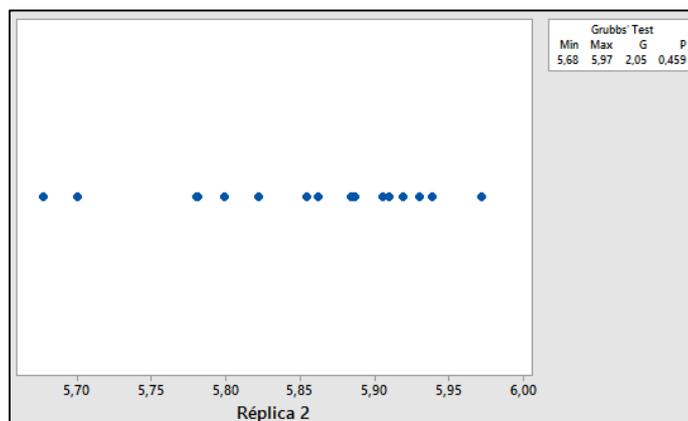


FIGURA 33 – *OUTLIERS* RÉPLICA 2
Fonte: O autor (2016)

A presença de um valor discrepante no conjunto de dados pode influenciar nos resultados e uma ação deve ser tomada. Na próxima seção, essa ação é descrita.

4.2.1. Correção do conjunto de dados

A amostra identificada como *outlier* é a da réplica 1, com preparação sem alumina, pó nanométrico e temperatura de sinterização de 1067 °C. Apenas esta

amostra foi medida novamente e o valor obtido foi de 5,693 g/cm³, que apresenta uma diferença de 0,141 g/cm³ acima do valor obtido na medição identificada como *outlier*.

Gerou-se uma nova ANOVA para os dados anteriores, com a substituição do valor do *outlier* pelo valor da nova medição, conforme TABELA 12.

TABELA 12 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM *OUTLIER*

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Temperatura | 3 | 0,005897 | 0,001966 | 0,45 | 0,735 |
| Granulometria | 1 | 0,020485 | 0,020485 | 4,69 | 0,119 |
| Alumina | 1 | 0,001969 | 0,001969 | 0,45 | 0,550 |
| Temp x Gran | 3 | 0,032170 | 0,010723 | 2,46 | 0,240 |
| Temp x Alum | 3 | 0,005385 | 0,001795 | 0,41 | 0,758 |
| Gran x Alum | 1 | 0,000021 | 0,000021 | 0,00 | 0,949 |
| Erro | 3 | 0,013098 | 0,004366 | | |
| Total | 15 | 0,079026 | | | |

Novamente, refinou-se a ANOVA inserindo o efeito da interação entre a granulometria e a alumina ao resíduo. Obteve-se então a TABELA 13.

TABELA 13 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM *OUTLIER* COM DUAS INTERAÇÕES

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Temperatura | 3 | 0,005897 | 0,001966 | 0,60 | 0,649 |
| Granulometria | 1 | 0,020485 | 0,020485 | 6,25 | 0,067 |
| Alumina | 1 | 0,001969 | 0,001969 | 0,60 | 0,482 |
| Temp x Gran | 3 | 0,032170 | 0,010723 | 3,27 | 0,141 |
| Temp x Alum | 3 | 0,005385 | 0,001795 | 0,55 | 0,676 |
| Erro | 4 | 0,013120 | 0,003280 | | |
| Total | 15 | 0,079026 | | | |

De acordo com os dados da TABELA 13, tem-se que a granulometria é um fator que é aproximadamente significativo, ao nível de significância de 5 %. Por meio do resultado do Sumário do Modelo, obtido com o auxílio do software Minitab, verificou-se que o modelo de regressão obtido com esses fatores caracteriza 83,4 % do processo.

Como o indicativo de fator significativo é aproximado, optou-se por continuar com o refinamento da ANOVA, dessa vez, inserindo-se o efeito da interação entre a temperatura e a alumina ao resíduo. Obteve-se então a TABELA 14.

TABELA 14 – ANOVA DENSIDADE APARENTE DA YSZ PARA L16 SEM *OUTLIER* COM UMA INTERAÇÃO

| FV | GL | SQ | QM | Valor F | Valor-p |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| Temperatura | 3 | 0,005897 | 0,001966 | 0,74 | 0,599 |
| Granulometria | 1 | 0,020485 | 0,020485 | 7,75 | 0,027 |
| Alumina | 1 | 0,001969 | 0,001969 | 0,74 | 0,417 |
| Temp x Gran | 3 | 0,032170 | 0,010723 | 4,06 | 0,058 |
| Erro | 7 | 0,018505 | 0,002644 | | |
| Total | 15 | 0,079026 | | | |

De acordo com os dados da TABELA 14, tem-se que a granulometria é um fator significativo e a interação entre a granulometria e a temperatura tem efeito significativo sobre a densidade, ao nível de significância de 5 %. Por meio do resultado do Sumário do Modelo, obtido com o auxílio do software Minitab, verificou-se que o modelo de regressão obtido com esses fatores caracteriza 76,6 % do processo.

Como o objetivo é obter um modelo com uma porcentagem de caracterização do processo superior, optou-se por descartar a ANOVA da TABELA 14 e dar continuidade à análise para os dados obtidos na ANOVA da TABELA 13.

O modelo de regressão é apresentado na Expressão (81), em que \hat{D} é o valor estimado pelo modelo para a densidade aparente, G é o nível 1 de granulometria (micrométrico), A é o nível 1 de alumina (com alumina) e $T1, T2, T3$ são os níveis de temperatura 1000, 1067 e 1134 °C, respectivamente e são variáveis codificadas, conforme descrito em 2.6.

$$\begin{aligned}
 \hat{D} = & 5,84891 + 0,01109 * T1 - 0,03316 * T2 + 0,00897 * T3 \\
 & + 0,03578 * G - 0,01109 * A - 0,00653 * T1 * G \\
 & + 0,07122 * T2 * G - 0,01191 * T3 * G \\
 & - 0,02991 * T1 * A + 0,02009 * T2 * A \\
 & + 0,00472 * T3 * A
 \end{aligned}
 \tag{81}$$

Realizou-se então o diagnóstico do modelo por meio dos gráficos de comportamento dos resíduos, conforme ilustrado na FIGURA 34. Verificou-se que os resíduos são aproximadamente aleatórios, se distribuem normalmente e são independentes. Testes adicionais foram realizados para verificar algumas dessas afirmações, conforme segue.

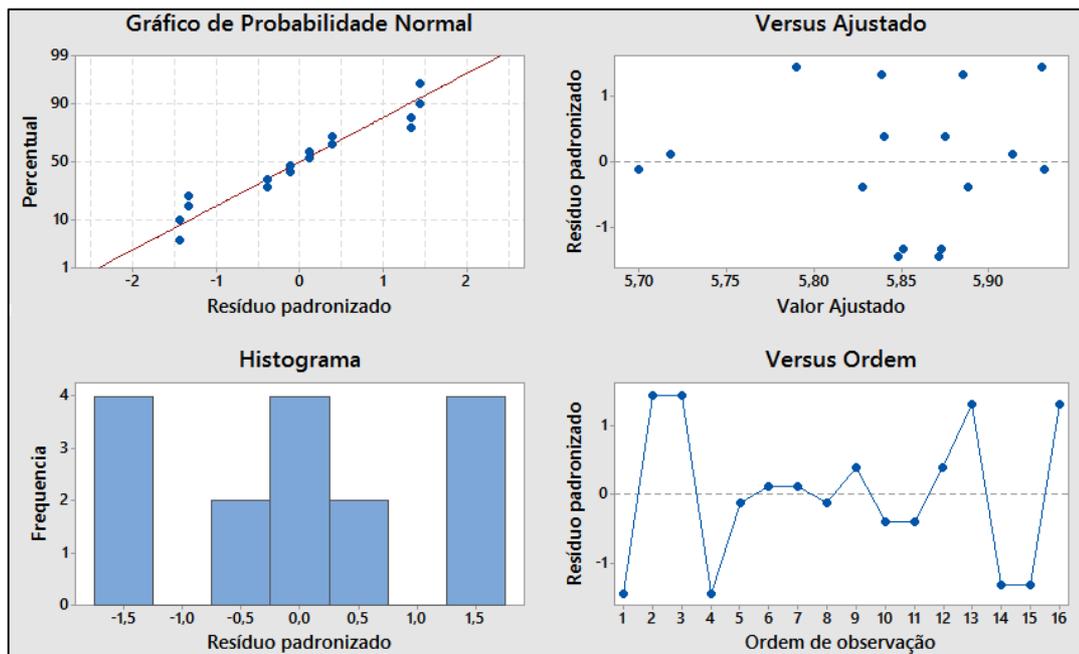


FIGURA 34– GRÁFICOS DE RESÍDUOS - EFICIÊNCIA DA ALUMINA SEM OUTLIER
 Fonte: O autor (2016)

O teste de Anderson-Darling, ilustrado na FIGURA 35, indicou que os resíduos são normalmente distribuídos, pois, o valor-p (0,160) obtido é superior ao nível de significância de 5%.

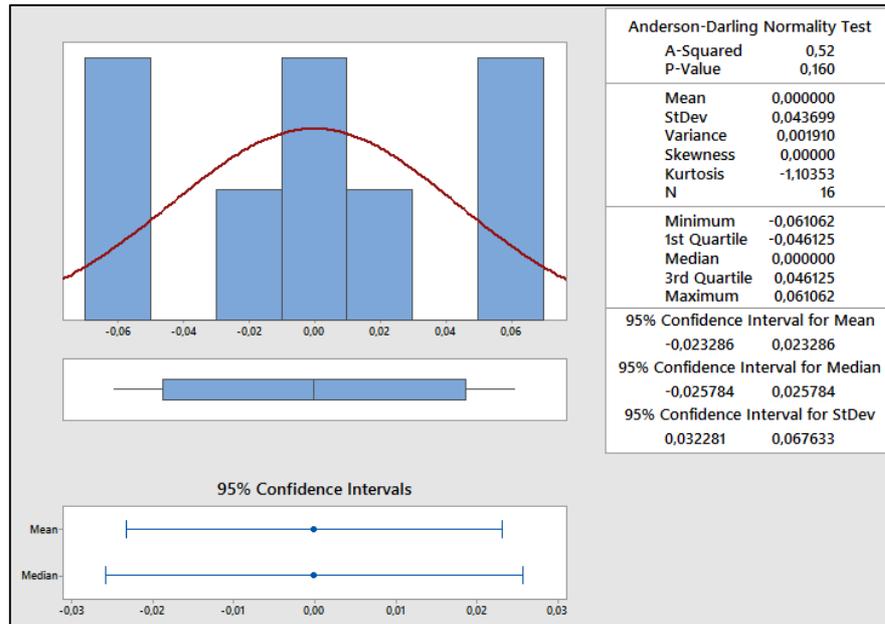


FIGURA 35 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI SEM OUTLIER
Fonte: O autor (2016)

Realizou-se o mesmo teste para analisar a normalidade da réplica 1, conforme ilustrado na FIGURA 36 e, os resíduos apresentaram ter uma tendência a não serem normalmente distribuídos, visto que o valor-p (0,061) é bem próximo do nível de significância de 5 %. Verificou-se, por meio desse resultado, a necessidade anteriormente mencionada de realizar novamente as medições para a réplica 1. Novamente, é importante salientar que essa conclusão dificilmente seria obtida sem as técnicas estatísticas utilizadas.

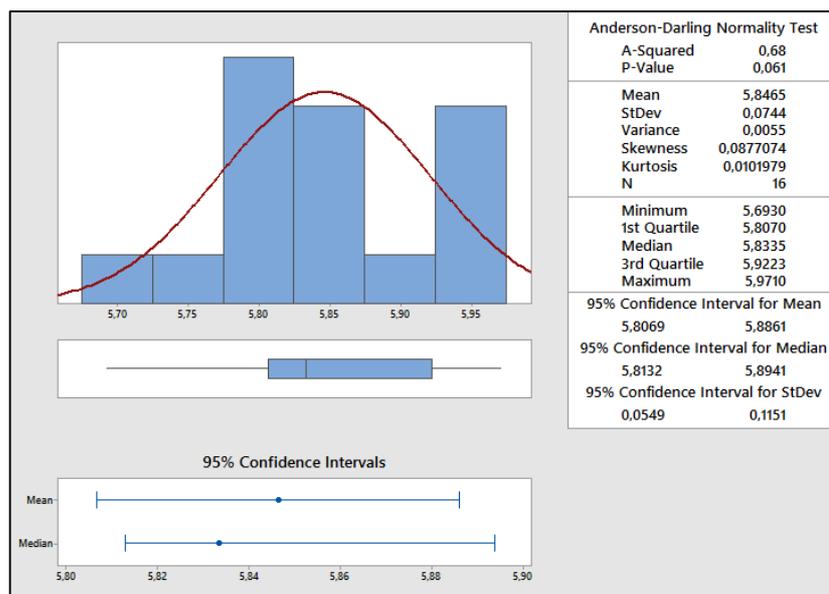


FIGURA 36 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI SEM OUTLIER PARA A RÉPLICA 1
Fonte: O autor (2016)

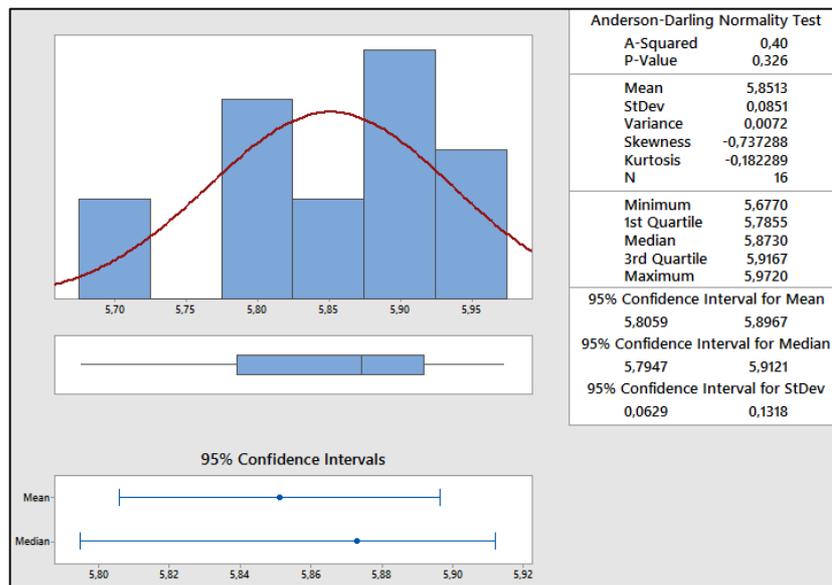


FIGURA 37 – TESTE NORMALIDADE MODELO TAGUCHI SEM *OUTLIER* PARA A RÉPLICA 2
 Fonte: O autor (2016)

O teste realizado para a réplica 2, ilustrado na FIGURA 37, apresentou o valor-p (0,326) maior que 5 %, portanto, concluiu-se que a réplica 2 segue uma distribuição normal.

Para a análise de existência de *outliers*, foi utilizado o teste de Grubbs, conforme ilustrado na FIGURA 38 e FIGURA 39 e, concluiu-se que não existe a presença de *outliers* nas amostras da réplica 1 e réplica 2, pois, os valores obtidos para os respectivos valor-p são inferiores ao nível de significância de 5 %. Porém, apesar de não haver *outliers*, a conclusão de realizar novamente as medições da réplica 1 deve ser mantida.

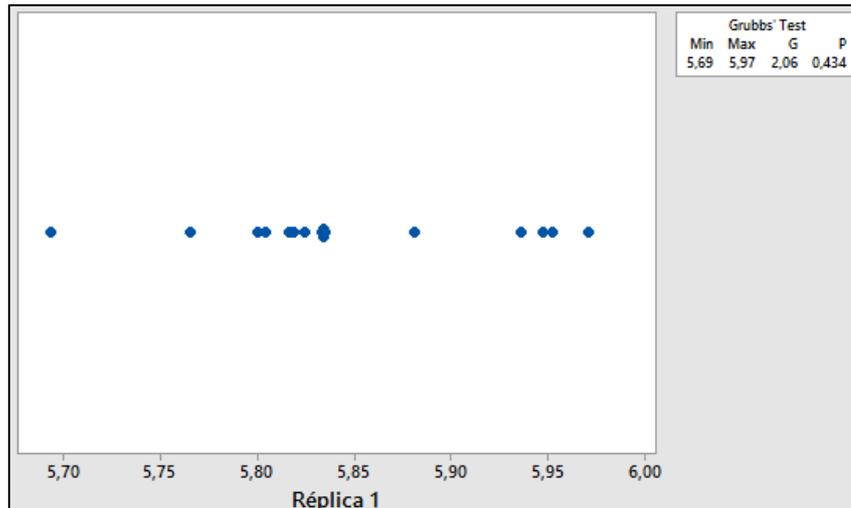


FIGURA 38 – OUTLIERS RÉPLICA 1 CORRIGIDO
 Fonte: O autor (2016)

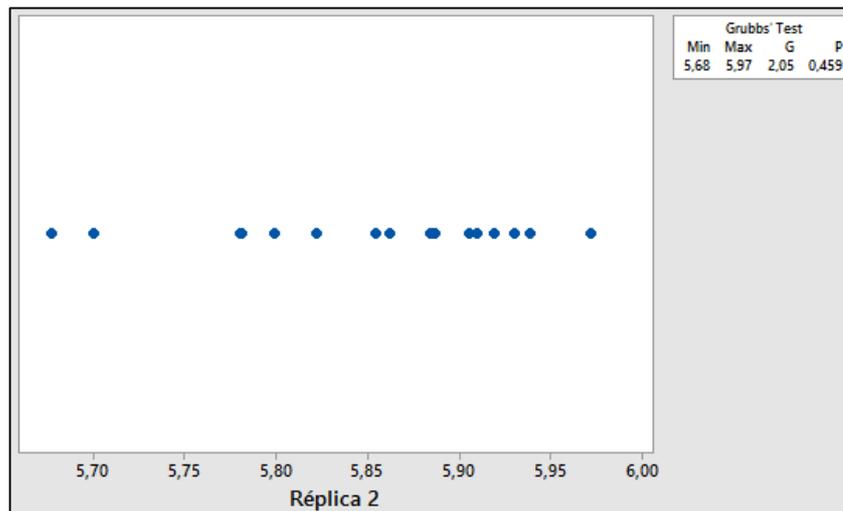


FIGURA 39 – OUTLIERS RÉPLICA 2 CORRIGIDO
 Fonte: O autor (2016)

Analisou-se a tabela do sinal/ruído, ilustrada na TABELA 15 e, observou-se por meio do resultado do “rank” que a granulometria é o fator mais influente no processo, seguida da temperatura de sinterização e da presença da alumina no sistema. Selecionou-se os maiores valores de cada coluna para obter a configuração de maior densidade aparente, cuja preparação ótima deve ser com granulometria no nível 1 (micrométrico), temperatura no nível 1 ou 4 (empate entre 1000 e 1200 °C) e alumina nível 2 (sem alumina). O resultado de empate entre as temperaturas é questionável e analisando a coluna de S/R da temperatura, observa-se que no nível 2 há um indicativo de dispersão de valores que podem ter sido causados por problemas nas medições. Novamente, há evidências estatísticas que indicam que as medições devem ser realizadas novamente.

TABELA 15 – S/R MAIOR-É-MELHOR

| Nível | Temperatura | Granulometria | Alumina |
|--------------|--------------------|----------------------|----------------|
| 1 | 15,36 | 15,39 | 15,32 |
| 2 | 15,29 | 15,29 | 15,36 |
| 3 | 15,35 | | |
| 4 | 15,36 | | |
| Delta | 0,07 | 0,11 | 0,03 |
| Rank | 2 | 1 | 3 |

Analisou-se a tabela das médias ilustrada na TABELA 16 e, observou-se por meio do resultado do “rank” que granulometria também é o fator mais influente no processo, seguida da temperatura e da alumina. Do mesmo modo, selecionou-se os maiores valores de cada coluna para obter a configuração de maior densidade aparente, cuja preparação ótima deve ser com granulometria no nível 1 (micrométrico), temperatura no nível 4 (1200 °C) e alumina nível 2 (sem alumina).

TABELA 16 – MÉDIAS MAIOR-É-MELHOR

| Nível | Temperatura | Granulometria | Alumina |
|--------------|--------------------|----------------------|----------------|
| 1 | 5,860 | 5,885 | 5,838 |
| 2 | 5,816 | 5,813 | 5,860 |
| 3 | 5,858 | | |
| 4 | 5,862 | | |
| Delta | 0,046 | 0,072 | 0,022 |
| Rank | 2 | 1 | 3 |

Na FIGURA 40 é ilustrado o efeito médio das médias e identifica-se que no nível 2 da temperatura de sinterização há uma discrepância dos resultados. De acordo com as conclusões anteriores, pode-se associar tal discrepância aos problemas de medição.

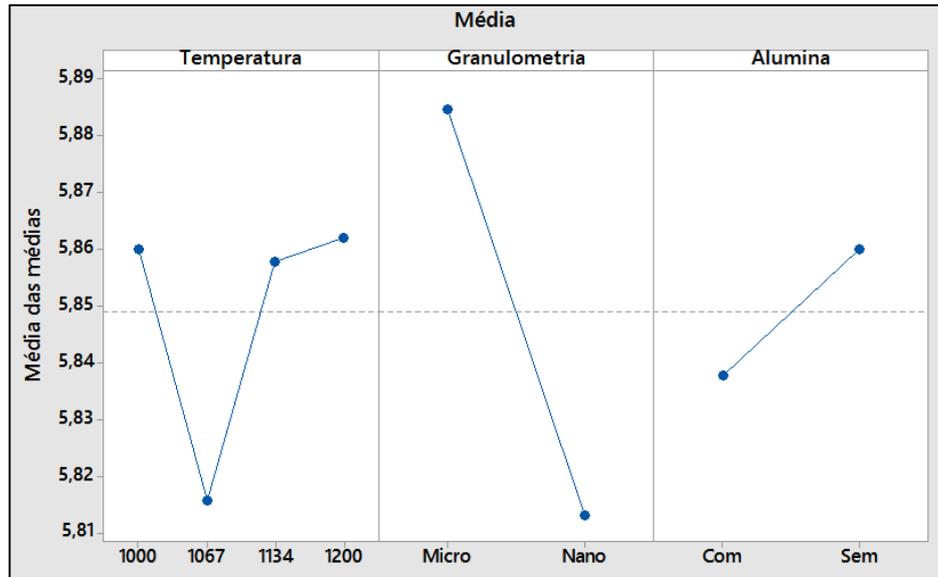


FIGURA 40 – MÉDIAS MAIOR-É-MELHOR
Fonte: O autor (2016)

Estabelecida a configuração que, segundo o modelo, deve caracterizar em uma alta densificação do material, um experimento de confirmação dessa configuração foi realizado e é descrito na próxima seção.

4.3. EXPERIMENTO DE CONFIRMAÇÃO

Verificou-se os resultados obtidos com o modelo de regressão por meio de um experimento de confirmação com uma configuração semelhante à indicada anteriormente. Configurou-se a amostra de confirmação com o pó micrométrico, 1200 °C de temperatura de sinterização e com a alumina no sistema. A configuração sugerida como a de melhor densidade não inclui a alumina no sistema, porém, como não houveram evidências estatísticas de que o material causou influência significativa na densidade aparente do material, optou-se por mantê-la no processo. Realizou-se o processo de sinterização e o tratamento para remoção do carbono difundido da amostra. Em seguida, mediu-se a densidade aparente pelo mesmo método descrito no capítulo 3, e o valor observado foi de 5,899 g/cm³, que é um valor próximo ao valor obtido pelo modelo (5,839 g/cm³) de acordo com estes ajustes. Esse valor é considerado satisfatório pois representa uma densidade relativa de aproximadamente 99,97% da densidade teórica adotada⁸ (5,901 g/cm³).

⁸ De acordo com a pesquisa de Rajeswari (2012).

Em seguida, realizou-se um segundo experimento com a configuração que supostamente apresentaria densidade inferior que de acordo com o modelo de regressão seria de $5,790 \text{ g/cm}^3$. Configurou-se a amostra de confirmação com o pó nanométrico, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de sinterização e com a alumina no sistema. Realizou-se o processo de sinterização, o tratamento para remoção do carbono difundido da amostra, mediu-se a densidade aparente e o valor observado foi de $5,793 \text{ g/cm}^3$ cuja densidade relativa é de aproximadamente 98,17% da densidade teórica adotada.

Dessa forma, ambas as configurações indicam que é possível de se obter alta densificação da YSZ via SPS, visto que suas densidades relativas são superiores à 95%, que é o valor mínimo necessário para que o material seja utilizado como eletrólito em SOFC.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concluiu-se que a difusão de carbono durante o processo de sinterização via SPS tem forte influência no resultado de densidade aparente da cerâmica YSZ. O tratamento de remoção do carbono mostrou-se eficiente e os dados obtidos tiveram melhoras significativas. Assim, foi possível obter um modelo de regressão que caracterizou o processo com uma aproximação melhor do que o modelo obtido sem a remoção de carbono.

Apesar do modelo de regressão inicial, obtido por meio do planejamento fatorial completo de dois fatores com dois níveis, com remoção de carbono ter resultado em uma eficiência que caracterizou apenas 58% do processamento, a significância da interação dos fatores mostrou que os parâmetros selecionados compõem a caracterização do processo. A adição de pontos centrais mostrou que o modelo possui curvatura, o que também justifica a baixa porcentagem de contribuição do mesmo. A necessidade de identificar outros fatores, além daqueles selecionados inicialmente, fez com que outro delineamento fosse realizado e possibilitou um melhor entendimento do processo.

Verificou-se a influência dos discos isolantes de corrente elétrica feitos de alumina no processo e, seguindo-se a metodologia de arranjos ortogonais de Taguchi, obteve-se uma melhoria ao inserir o novo fator ao experimento, confirmando a necessidade identificada no experimento fatorial inicial. Além disso, os níveis de temperatura foram aumentados devido à significância da curvatura indicada nos experimentos iniciais. Nessa segunda etapa, os resultados obtidos indicaram que a granulometria do pó é um fator significativo no processo. Conclui-se, também, que os fatores selecionados descrevem o processo com uma aproximação satisfatória (85%). De acordo com o modelo de regressão obtido, o tratamento que oferece o valor de densidade superior é para as amostras preparadas com granulometria micrométrica, na temperatura de sinterização de 1200 °C sem os discos isolantes no sistema. Porém, os experimentos de confirmação foram realizados com a presença dos discos no sistema, visto que não houveram evidências estatísticas de que o material causou influência significativa na densidade aparente do material, e os resultados de densidade foram satisfatórios. Dessa forma, pode-se concluir que a quebra das bolachas de alumina durante o processo de sinterização pode ter sido causada devido

à reutilização das mesmas, portanto, deve-se evitar essa reciclagem para que o estudo seja confiável.

Destaca-se que a utilização da ANOVA durante o desenvolvimento do estudo foi uma técnica importante para assegurar evidências estatísticas da existência de outros fatores com influência na variável resposta. Caso não fosse utilizada esta técnica, dificilmente seria possível reproduzir os mesmos resultados para as mesmas configurações de parâmetros. Esse fato foi claramente evidenciado quando o tratamento de remoção de carbono resultou em um modelo de regressão que descreve o processo com uma porcentagem (58%) que é mais que o dobro da porcentagem obtida por meio do modelo de regressão das amostras sem tratamento de remoção de carbono (19%).

Conclui-se que o teste de Grubbs para a identificação de *outliers* nos dados coletados é importante para garantir a confiabilidade do modelo obtido. O resultado obtido por meio dessa técnica estatística evidencia a necessidade de fiscalização durante a coleta das amostras para evitar discrepâncias nos dados e, conseqüentemente, falsas conclusões.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ressalta-se que a presente pesquisa se apresenta em fase inicial de resultados para a eficiência da densidade aparente da YSZ e, deve-se dar continuidade à investigação dos fatores do processo. Sugere-se que outros métodos de medição de densidade sejam utilizados, bem como outras espessuras de amostras finais, visto que para amostras muito pequenas a confiabilidade da medição de densidade realizada é baixa. Além disso, sugere-se que sejam testadas outras características como impedância, tenacidade à fratura e análise do contorno de grãos das amostras para que se possa afirmar que a YSZ é um material eficiente para ser utilizada como SOFC.

Sugere-se que seja realizado um estudo aplicando as técnicas estatísticas dessa dissertação incluindo os outros fatores envolvidos no processamento via SPS como a taxa de aquecimento/ resfriamento, pressão de compactação, tempo de sinterização, dentre outros, bem como outros tipos de materiais cerâmicos. Além disso, sugere-se que maiores faixas de temperatura de sinterização sejam testadas.

Recomenda-se a investigação da eficácia da construção das amostras, de forma que haja garantia de que todas as amostras tenham o mesmo posicionamento dentro da matriz e do forno. Também, deve-se verificar a acurácia no corte das folhas de grafite que são realizadas manualmente. Sugere-se a investigação da possibilidade do emprego de outros materiais (matriz e folhas de carbono) para a construção das amostras, de forma que a difusão de carbono seja reduzida. Da mesma forma, deve-se investigar a influência do desgaste das bolachas de alumina utilizadas no sistema, visto que em alguns testes a mesma se rompeu dentro da câmara do forno durante o processamento via SPS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AALUND, R. Revelando a Sinterização de Alto Rendimento por Plasma. **Industrial Heating**, p.22-26, 2010.
- ANDERSON, T. W.; DARLING, D. A. A Test of Goodness of Fit. **Journal of the American Statistical Association**, v.49, p.765-769, 1954.
- ANSEMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity. **Materials Science and Engineering: A**, v.407, n.1, p.24-30, 2005a.
- ANSEMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A.; TACCA, A.; MAGLIA, F.; CHIODELLI, G.; SPINOLO, G. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part II. Characterization studies. **Journal of materials research**, v.19, n.11, p.3263-3269, 2004a.
- ANSEMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A.; TACCA, A.; MAGLIA, F.; SPINOLO, G. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies. **Journal of Materials Research**, v.19, p.3255-3262, 2004b.
- ANSEMI-TAMBURINI, U.; GENNARI, S.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. **Materials Science and Engineering: A**, v.394, n.1, p.139-148, 2005b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 5017**: Produtos refratários conformados densos - Determinação da densidade de massa, porosidade aparente e porosidade real. 2015.
- ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; McEVOY, A. J.; MONGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature Materials**, v.3, p.17-27, 2004.
- BALAK, Z.; ZAKERI, M. Application of Taguchi L32 orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB₂-based composites prepared by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.55, p.58-67, 2016.
- BALAK, Z.; ZAKERI, M.; RAHIMIPUR, M. R.; SALAHI, E.; NASIRI, H. Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB₂-based composites. **Ceramics International**, v.41, p.8312-8319, 2015.
- BARTLETT, M. S. The Use of Transformations, **Biometrics**, v.3, p.39-52, 1947.
- BATISTA, R. ISI procura máquinas para produzir ferramentas de alto desempenho. **Máquinas e Metais**, v.50, n.578, p.8-9. 2014.
- BERNARD, F.; CHARLOT, F.; GAFFET, E.; MUNIR, Z. A. , One-step synthesis and consolidation of nanophase iron aluminide, **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, p.910-914, 2001.
- BERTOLINO, N.; GARAY, J. E.; ANSEMI-TAMBURINI, U.; MUNIR, Z. A. High-flux current effects in interfacial reactions in Au–Al multilayers. **Philosophical Magazine B**, v.82, p.969-985, 2002.

- BROWN, M. B. & FORSYTHE, A. B. Robust Tests for the Equality of Variances, **Journal of the American Statistical Association**, v.69, p.364–367, 1974.
- BUSSAB, Wilton de Oliveira. **Análise de variância e de regressão: uma introdução**. 2.ed. São Paulo: Atual, 1988.
- CALEGARE, A. J. A. **Introdução ao delineamento de experimentos**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009.
- CAMPARIN, R. H.; MELEIRO, L. A. C.; JORGE, R. M. M.; CANTÃO, M. P.; IMPINNISI, P. R. Avaliação da eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico. **Química Nova**, v.30, n.7, p.1523-1528. 2007.
- CHEN, D.; MAYO, M. J. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO₂- 3mol% Y₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.4, p.906-912, 1996.
- CHEN, W.; ANSEMI-TAMBURINI, U.; GARAY, J. E.; GROZA, J. R.; MUNIR, Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity. **Materials Science and Engineering: A**, v.394, n.1, p.132-138, 2005.
- CHEN, X. J.; KHOR, K. A.; CHAN, S. H.; YU, L. G. Overcoming the effect of contaminant in solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte: spark plasma sintering (SPS) of 0.5 wt.% silica-doped yttria-stabilized zirconia (YSZ). **Materials Science and Engineering: A**, v.374, p.64–71, 2004.
- CHENG, C. H.; LEE, S. F.; HONG, C. W. Ionic dynamics of an intermediate temperature yttria-doped-ceria electrolyte. **Journal of the electrochemical Society**, v.154, p.E158-E163, 2007.
- CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó Técnicas e Produtos**. 3.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1992.
- CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.
- CONCEIÇÃO, L. **Filmes cerâmicos a base de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ depositados em ligas de Fe-Cr aplicadas como interconector de célula a combustível de óxido sólido**. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro: UFRJ, 2012.
- COOK, B. Introduction to fuel cell and hydrogen technology. **Engineering Science and Education Journal**, p.205-216, 2002.
- D'AGOSTINO, R. B. Tests for the normal distribution. In D'AGOSTINO, R. B.; STEPHENS, M. A. Goodness-of-Fit Techniques. **Statistics: Textbooks and Monographs**, v.68, p.367– 419, New York: Marcel Dekker, 1986.
- DAHL, P.; KAUS, I.; ZHAO, Z.; JOHNSSON, M.; NYGREN, M.; WIJK, K.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M. A. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques. **Ceramics International**, v.33, n.8, p.1603-1610, 2007.
- DEVOR, R. E.; CHANG, T. H.; SUTHERLAND, J. W. **Statistical quality design and control: contemporary concepts and methods**. New York: Prentiss-Hall, 1992.
- EPMA - European Powder Metallurgy Association. Economic Advantages of Powder Metallurgy. Disponível em: http://www.epma.com/New_non_members/economic_advantages.htm. Acessado em maio de 2016.

- FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.162, p.30-40, 2006.
- FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCILLO, E. N. S.; MUCILLO, R. Materiais cerâmicos para célula a combustível. **Cerâmica**, v.50, p.275-290, 2004.
- FOWLKES, W. Y., & CREVELING, C. M. **Engineering methods for robust product design: using Taguchi methods in technology and product development**. Addison-Wesley Pub. Co., 1995.
- FRIEDMAN, J. R.; GARAY, J. E.; ANSELMITAMBURINI, U.; MUNIR, Z. A. Modified interfacial reactions in Ag–Zn multilayers under the influence of high DC currents. **Intermetallics**, v.12, p.589-597, 2004.
- GARAY, J. E.; ANSELMITAMBURINI, U.; MUNIR, Z. A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni–Ti system by current effects. **Acta Materialia**, v.51, p.4487-4495, 2003.
- GARBAYO, I.; DEZANNEAU, G.; BOGICEVIC, C.; SANTISO, J.; GRÀCIA, I.; SABATÉ, N.; TARANCÓN, A. Pinhole-free YSZ self-supported membranes for micro solid oxide fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v.216, p.64-68, 2012.
- GOMES NETO, E. H. **Hidrogênio: evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.
- GRUBBS, F. E. Procedures for detecting outlying observations in samples. **Technometrics**, v.11, p.1-21, 1969.
- HAGENMULLER, P.; GOOL, W. Van. Solid Electrolytes. **Academic Press**, New York, 1978.
- HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v.51, p.5981-6000, 2003
- HEIAN, E. M.; GIBELING, J.C.; MUNIR, Z. A. Synthesis and Characterization of Nb 5 Si3/Nb Functionally Graded Composites, **Materials Science and Engineering: A**. v.368, p.168–174, 2004b.
- HEIAN, E. M.; KHALSA, S. K.; LEE, J. W.; MUNIR, Z. A.; YAMAMOTO, T.; OHYANAGI, M. Synthesis of Dense, High-Defect-Concentration B4C through Mechanical Activation and Field-Assisted Combustion, **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, p.779-783, 2004a.
- JOON, K. Fuel cells – a 21st century power system. **Journal of Power Sources**, v.71, p.12-18, 1998.
- KINOSHITA, K.; CAIRNS, E. J. Fuel Cells. **Encyclopedia of Chemical Technology**, v.11, p.1098-1121, 1994.
- KLEINLOGEL, C.; GAUCKLER, L. J. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. **Solid State Ionics**, v.135, p.567-573, 2000.
- KOSHIMIZU, L.; MORELLI, M. R. Adição de grafite na conformação de substratos cerâmicos porosos processados por rolos a frio. **Cerâmica**, São Paulo, v.58, n.348, p.516-520, 2012.

LEE, J. W.; MUNIR, Z. A.; SHIBUYA, M.; OHYANAGI, M. Synthesis of dense TIB2-TIN nanocrystalline composites through mechanical and field activation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, p.1209-1216, 2001.

LENS. Disponível em <<https://www.lens.org/lens/structured-search>>. Acessado em janeiro de 2016.

LEVENE, H. Robust Test for Equality of Variances, **Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling**, California: Stanford University Press, p.278–292, 1960.

LIAN, J.; GARAY, J. E.; WANG, J. Grain size and grain boundary effects on the mechanical behavior of fully stabilized zirconia investigated by nanoindentation, **Scripta Materialia**, v.56, p.1095-1098, 2007.

MAKINO, Y. Characteristics of sintering process based on pulsed high current. **New Ceramics**, v.10, n.10, p.39-42, 1997.

MATSUMOTO, H.; KAWASAKI, Y.; ITO, N.; ENOKI, M.; ISHIHARA, T. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.10, p.B77-B80, 2007.

MENGUCCI, P.; BARUCCA, G.; CARICATO, A. P.; DI CRISTOFORO, A.; LEGGIERI, G.; LUCHES, A.; MAJNIA, G. Effects of annealing on the microstructure of yttria stabilized zirconia films deposited by laser ablation. **Thin Solid Films**, v.478, p.125-131, 2005.

MINH, N. Q. Ceramic fuel cell. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, p.687-698, 1993.

MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology – features and applications. **Solid State Ionics**, v.174, p.271-277, 2004.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 7.ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MORI, T.; DRENNAN, J.; WANG, Y.; LEE, J.-H.; LI, JI-G.; IKEGAMI, T. Electrolytic properties and nanostructural features in the La₂O₃-CeO₂ system. **Journal of the Electrochemical Society**, v.150, p.A665-A673, 2003.

MORO, N.; AURAS, A. P. **Processos de Fabricação – metalurgia do pó e o futuro da indústria**. Florianópolis: CEFET-SC, 2007.

MUNIR, Z. A. The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena. **Journal of Materials Synthesis and Processing (USA)**, v.1, p.3-16, 1993.

MUNIR, Z. A.; ANSELMITAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**, v.41, p.763–777, 2006.

NYGREN, M.; SHEN, Z. On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. **Solid State Sciences**, v.5, n.1, p.125-131, 2003.

- OETZEL, C.; CLASEN, R.; TABELLION, J. Electric-field assisted processing of ceramics. Part II: Electrophoretic impregnation used for the manufacturing of glass and ceramic functionally graded materials. **Ceramic Forum International**, v.81, p.E35-E41, 2004.
- OHYANAGI, M.; YAMAMOTO, T.; KITAURA, H.; KODERA, Y.; ISHII, T.; MUNIR, Z. A. Consolidation of nanostructured SiC with disorder-order transformation. **Scripta Materiala**. v.50, p.111-114, 2004.
- OMORI, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). **Materials Science and Engineering: A**, v.287, n.2, p.183-188, 2000.
- ORRU, R.; WOOLMAN, J.; CAO, G.; MUNIR, Z. A., Synthesis of dense nanometric MoSi₂ through mechanical and field activation, **Journal of Materials Research**, v.16, p.1439-1448, 2001.
- PENG, C.; LIU, Y. N.; ZHENG, Y. X. Nitrate–citrate combustion synthesis and properties of Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} solid solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v.82, p.509-514, 2003.
- PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. New Jersey, 1989.
- PRAKASH, D.; DELAHAYE, T.; JOUBERT, O.; CALDES, M.-T.; PIFFARD, Y. Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85} electrolyte. **Journal of Power Sources**, v.167, p.111-117, 2007.
- RAJESWARI, K.; JOHNSON, R. Effect of nano-grain size on the ionic conductivity of spark plasma sintered 8YSZ electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.511-517, 2012.
- RISBUD, S.H.; GROZA, J.R.; KIM, M.J. Clean grain boundaries in aluminum nitride ceramics densified without additives by a plasma-activated sintering process, **Philosophical Magazine B**, v.69, p.525-533, 1994.
- ROSS, P. J. **Aplicações das técnicas Taguchi na engenharia de qualidade**. São Paulo: McGraw-Hill, 1991.
- SANT'ANNA, C. M. R. Glossário de termos usados no planejamento de fármacos (recomendações da IUPAC para 1997). **Química Nova**, São Paulo, v.25, p.505-512, 2002.
- SCHALANSKY, C.; MUNIR, Z. A. The influence of an electric discharge on the growth of Au crystallites on cleaved (100) NaCl substrates. **Journal of crystal growth**, v.97, n.2, p.310-318, 1989.
- SCIENCE DIRECT. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acessado em novembro de 2015.
- SHEN, Z.; JOHNSON, M.; ZHAO, Z.; NYGREN, M. Spark plasma sintering of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v.85, n.8, p.1921-1927, 2002.
- SOMMER, E. M. **Modelagem, simulação e otimização de células de combustível de membrana alcalina**. Tese (doutorado), Curitiba: UFPR, 2012.
- STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, p.433-455, 2002.

STANCIU, L. A.; KODASH, V. Y.; GROZA, J. R. Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.32, n.10, p.2633-2638, 2001.

SUÁREZ, M.; FERNÁNDEZ, A.; MENÉNDEZ, J. L.; TORRECILLAS, R.; KESSEL, H. U.; HENNICKE, J.; KIRCHNER, R.; KESSEL, T. **Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials**. INTECH Open Access Publisher, 2013.

SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.171, p.247-260, 2007.

TAGUCHI, G.; WU, Y. **Introduction to Off-Line Quality Control**, Nagaya: Central Japan Quality Control Association, 1979.

TAO, S.; IRVINE, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. **Nature Materials**, v.2, p.320-323, 2003.

TAYLOR, G.F. **Apparatus for Making Hard Metal Compositions**. US Patent No. 1.896.854, February 1933.

TOKITA, M. Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering. In: **Materials science forum**, p.83-88, 1999.

TOMINO, H.; WATANABE, H.; KONDO, Y. Electric current path and temperature distribution for spark sintering. **J. Jpn. Soc. Powder Metall**, v.44, p.974, 1997.

TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. "Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂. **Cerâmica**, v.53, n.325, p.62-67, 2007.

VASILE, B. S.; ANDRONESCU, E.; GHITULICA, C.; VASILE, O. R.; CURECHIU, L.; RARES SCURTU, VASILE, E.; TRUSCA, R.; PALL, L.; ALDICA, V. Microstructure and electrical properties of zirconia and composite nanostructured ceramics sintered by different methods. **Ceramics International**, v.39, p.2535-2543, 2013.

VIRKAR, A. V. A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation. **Journal of Power Sources**, v.172, p.713-724, 2007.

VORAPONGSATHORN, T.; TAEJAROENKUL, S.; VIWATWONGKASEM, C. A comparison of type I error and power of Bartlett's test, Levene's test and Cochran's test under violation of assumptions. **Songklanakarinn Journal Science Technologic**, v.26, p.537- 547, 2004.

WANG, S. W.; CHEN, L. D.; HIRAI, T.; KANG, Y. S. Microstructure inhomogeneity in Al₂O₃ sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process. **Journal of materials science letters**, v.18, n.14, p.1119-1121, 1999.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538-546, 2000.

XIE, G.; OHASHI, O.; CHIBA, K.; YAMAGUCHI, N.; SONG, M.; FURUYA, K.; NODA, T. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder. **Materials Science and Engineering: A**, v.359, n.1, p.384-390, 2003.

YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochemical Acta**, v.45, p.2423-2435, 2000.

YAMAMOTO, T.; KITaura, H.; KODERA, Y.; ISHII, T.; OHYANAGI, M.; MUNIR, Z. A. Consolidation of nanostructured α -SiC by spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, p.1436-1441, 2004.

YUE LI, Y.; LI, X.; TANG, Z.; WANG, J.; YU, J.; TANG, Z. Potentiometric hydrogen sensors based on yttria-stabilized zirconia electrolyte (YSZ) and CdWO₄ interface, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.223, p.365-371, 2016.

ZHANG, D.; FU, Z.; YUAN, R.; GUO, J. in *Multiphased Ceramic Materials* edited by TUAN, Wei-Hsing; GUO, Jin-Kun (Ed.). **Multiphased ceramic materials: processing and potential**. Springer Science & Business Media, 2013.

ZHOU, Y.; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina. **Scripta materialia**, v.48, n.12, p.1631-1636, 2003.

ZHU, B.; LIU, X.; SCHOBBER, T. Novel hybrid conductors based on doped ceria and BCY20 for ITSOFC applications. **Electrochemistry Communications**, v.6, p.378-383, 2004.

APÊNDICE

Para ilustrar a aproximação alternativa utilizada na técnica de determinação do tamanho da amostra definida na seção 2.4.2, Montgomery (p.107, 2009) propôs o seguinte exemplo.

Um experimentador deseja rejeitar a hipótese nula (efeito médio do tratamentos são iguais) com uma probabilidade de no mínimo 0,90 se nenhum dos tratamentos (combinados dois a dois) atingirem uma diferença $D = 75$, com $\alpha = 1$ e $\sigma = 25$. O experimento consiste em um único fator com quatro níveis. Com esses dados iniciais, calcula-se

$$\Phi_1^2 = \frac{nD^2}{2a\sigma^2} \quad (82)$$

$$\Phi_1^2 = \frac{n * (75)^2}{2 * (4) * (25)^2} \quad (83)$$

$$\Phi_1^2 = 1,125 * n \quad (84)$$

Supondo que o experimento tenha 4 réplicas, calcula-se os graus de liberdade e o valor de Φ_1^2

$$\begin{aligned} v_1 &= a - 1 \\ v_1 &= 3 \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} v_2 &= a(n - 1) \\ v_2 &= 12 \end{aligned} \quad (86)$$

e o valor de Φ_1^2 dado pela Expressão (84), que é

$$\Phi_1^2 = 4,5 \quad (87)$$

Assim, pode-se encontrar na curva característica de operação adequada o valor do poder $(1 - \beta) \cong 0,65$, que é inferior ao estabelecido, portanto deve-se realizar o teste para 5 réplicas e verificar se o poder definido pelo experimentador é atingido. Na TABELA 17 os dados obtidos são apresentados.

TABELA 17 – TAMANHO DA AMOSTRA

| n | Φ_1^2 | $\sqrt{\Phi_1^2}$ | $a(n - 1)$ | $(1 - \beta)$ |
|-----|------------|-------------------|------------|---------------|
| 4 | 4,5 | 2,12 | 12 | $\cong 0,65$ |
| 5 | 5,652 | 2,37 | 16 | $\cong 0,8$ |
| 6 | 6,75 | 2,60 | 20 | $\geq 0,9$ |

Como o poder é maior que 0,90 para 6 réplicas, conclui-se que essa é a quantidade mínima de réplicas para se determinar o tamanho da amostra.