

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Faculdade de Engenharia e Ciências - Câmpus de Guaratinguetá

DOUGLAS MIRANDA RODRIGUES

**UMA ABORDAGEM INOVADORA PARA MELHORIA NO DESENVOLVIMENTO
DE COMPONENTE DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (XEROGEL) POR MEIO DO
MÉTODO DMAIC**

Guaratinguetá - SP

2024

DOUGLAS MIRANDA RODRIGUES

**UMA ABORDAGEM INOVADORA PARA MELHORIA NO DESENVOLVIMENTO
DE COMPONENTE DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (XEROGEL) POR MEIO DO
MÉTODO DMAIC**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências - Câmpus de Guaratinguetá, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Gestão e Otimização.

Orientador: Prof. Dr. Aneirson Francisco da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva

Guaratinguetá - SP

2024

C933a	Rodrigues, Douglas Miranda Uma Abordagem inovadora para melhoria no desenvolvimento de componente de células a combustível (Xerogel) por meio do método DMAIC / Douglas Miranda Rodrigues Guaratinguetá, 2024. 112 : il. Bibliografia: f. 104-112 Tese – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024. Orientador: Prof. Dr. Aneirson Francisco da Silva Coorientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva 1. Células à combustível. 2. Controle de qualidade. 3. Six Sigma (Quality control standard). I. Título. CDU 662.7(043)
-------	--

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa propõe um novo padrão para otimização de células a combustível espaciais, reduzindo custos e aumentando a eficiência do desenvolvimento. Impacta positivamente a competitividade nacional e a sustentabilidade do setor espacial, fortalecendo a capacidade inovadora do Brasil e oferecendo um modelo aplicável a outras nações emergentes.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research proposes a new standard for optimizing space fuel cells, reducing costs and improving development efficiency. It positively impacts national competitiveness and sector sustainability, strengthens Brazil's innovative capacity, and offers a model applicable to other emerging nations.

DOUGLAS MIRANDA RODRIGUES

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Documento assinado digitalmente

ANA PAULA ROSIFINI ALVES

Data: 30/07/2024 04:53:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente

ANEIRSON FRANCISCO DA SILVA

Data: 24/07/2024 11:24:22-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

ANEIRSON FRANCISCO DA SILVA
Orientador – UNESP



Documento assinado digitalmente

IVONETE AVILA

Data: 25/07/2024 12:22:50-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

IVONETE AVILA
UNESP



Documento assinado digitalmente

ANTONIO FARIA NETO

Data: 25/07/2024 11:56:15-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

ANTONIO FARIA NETO
UNESP



Documento assinado digitalmente

FABRICIO MACIEL GOMES

Data: 25/07/2024 11:09:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

FABRÍCIO MACIEL GOMES
EEL/USP



Documento assinado digitalmente

JOSE EDUARDO HOLLER BRANCO

Data: 24/07/2024 11:57:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

JOSÉ EDUARDO HOLLER BRANCO
EEL/USP

JULHO de 2024

DADOS CURRICULARES

DOUGLAS MIRANDA RODRIGUES

NASCIMENTO	10/07/1985 – Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	Aracimir Moyséis Rodrigues Maria Beatriz Pacetti Miranda Rodrigues
2003/2007	Graduação em Engenharia de Produção Mecânica Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
2009/2011	Especialização em MBA Gerência Empresarial Universidade de Taubaté – UNITAU
2015/2016	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista – UNESP
2016/2018	Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Poli/USP
2023/2023	Aperfeiçoamento em <i>Space Studies Program</i> <i>International Space University</i> – ISU

A Aline, Davi e Alice, meus maiores tesouros.

Aos meus pais, Aracimir e Beatriz, pilares da minha vida.

Aos amigos e amigas que a jornada traz, por ajudarem a iluminar a estrada.

E a Deus, a base de tudo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar ao meu lado me mantendo com saúde e disposição para desenvolver este trabalho e concluir mais esta importante etapa da minha vida.

Aos meus pais, Aracimir e Beatriz, por todo o carinho, paciência, apoio e incentivo que sempre deram para o meu estudo e desenvolvimento como pessoa e como profissional. E, principalmente, pelo exemplo que representam para minha vida.

À minha esposa Aline, pelos inúmeros desafios que superamos juntos, estando ao meu lado sempre com seu amor incondicional.

Aos meus filhos Davi e Alice, por iluminarem minha vida, sendo fontes constantes de amor, motivação e alegrias.

Ao meu orientador Professor Dr. Aneirson Francisco da Silva, por todo o conhecimento, paciência e disposição para me orientar na realização desta tese.

Ao meu coorientador Professor Dr. Messias Borges Silva, por todo o apoio e envolvimento que serviram de exemplo para o desenvolvimento desta tese.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação, por toda a presteza e cortesia no atendimento.

Aos meus amigos, companheiros nessa jornada ao longo deste período, por todas as trocas de conhecimento e suporte ao longo desta caminhada.

Ao INPE, em especial aos colegas (e amigos) que me apoiaram de diversas formas na realização dos experimentos necessários ao desenvolvimento desta tese.

"O conhecimento nos leva às estrelas; a
nobreza nos guia em nossa jornada."

Carl Sagan

RESUMO

Os elevados custos associados ao desenvolvimento de inovações tecnológicas para exploração espacial são frequentemente atribuídos à fase de testes experimentais. É nesta etapa que conceitos teóricos são aplicados na prática pela primeira vez. A precisão na previsão de resultados é limitada pela falta de parâmetros de entrada consistentes, o que muitas vezes resulta na necessidade de realizar uma extensa série de testes convencionais para desenvolver um protótipo confiável. Para mitigar a necessidade de múltiplos testes, é fundamental adotar estratégias e técnicas avançadas que reduzam o número de experimentos e aumentem a eficiência do processo de desenvolvimento como um todo. Neste estudo, foi abordado a otimização do desenvolvimento de um componente essencial para células a combustível espaciais, o Xerogel, utilizando o método DMAIC e a Metodologia de Superfície de Resposta. A indústria espacial, ainda emergente e altamente competitiva, não adotou um modelo padrão para o desenvolvimento de tecnologias críticas, o que representa um desafio para países menos estabelecidos na corrida espacial, dificultando sua competitividade frente aos líderes do setor. Foi investigado se a implementação do método DMAIC pode trazer vantagens significativas e estabelecer-se como um padrão nacional, fomentando a padronização e aceleração do desenvolvimento espacial no Brasil. Além disso, a Metodologia de Superfície de Resposta será aplicada para aprimorar a fase experimental, proporcionando modelos que descrevam adequadamente o comportamento do componente e que apoiem a continuidade das melhorias. O objetivo desta pesquisa foi criar um procedimento sistemático para a implementação do framework DMAIC no desenvolvimento de células a combustível para aplicações espaciais, buscando inovação e eficácia operacional. Para isso, foram realizados quinze experimentos planejados utilizando o arranjo Box-Behnken, envolvendo três fatores e duas saídas a serem analisadas. Com base nos dados obtidos, as duas funções empíricas y_1 e y_2 foram determinadas, por meio de análises de regressão e estatística. A função empírica aglutinada foi definida pelo método *Desirability*. Foram analisados cinco cenários, com diferentes combinações de pesos. A otimização sugeriu a condição ideal como sendo $x_1 = \text{H}_2\text{SO}_4$, $x_2 = 970,25\text{ }^\circ\text{C}$ e $x_3 = 30\text{min}$, que obteve como resultados $y_1 = 4,89$ e $y_2 = 600,00$. Realizou-se também um experimento de confirmação para validar os resultados obtidos pelos modelos. Os experimentos resultaram em valores dentro do intervalo de confiança de predição estimado, validando estatisticamente o procedimento proposto. Foi constatado que planejar o processo de desenvolvimento utilizando a Metodologia Seis Sigma (DMAIC) oferece vantagens. A aplicação da Metodologia de

Superfície de Resposta permitiu uma análise imparcial e otimizou o desenvolvimento da célula combustível, utilizando menos recursos nos experimentos.

PALAVRAS-CHAVE: DOE; Otimização; Célula a combustível; DMAIC; Espaço; Xerogel.

ABSTRACT

Significant expenditures in the development of technological innovations for space exploration are attributed to the experimental testing phase, where theoretical concepts are applied practically for the first time. The prediction of outcomes, hindered by the lack of consistent input parameters, often requires extensive series of conventional tests to arrive at a trustworthy prototype. To circumvent the need for a high volume of tests, the adoption of advanced strategies and techniques aimed at reducing the number of experiments and improving the efficiency of the overall development process becomes crucial. In this work, the optimization of the development of a vital component for space fuel cells, known as Xerogel, using the DMAIC method and the Response Surface Methodology is explored. The space industry, still nascent and highly competitive, has not aligned to a standard model for the development of critical technologies. This gap hinders the progress of less established nations in the space race, impeding their competitiveness against sector leaders. Therefore, this study investigates whether the application of the DMAIC method can confer significant advantages and establish itself as a possible national standard method, thereby promoting the standardization and acceleration of space development in Brazil. The application of the Response Surface Methodology will be explored to enhance the experimental phase, resulting in models that adequately describe the behavior of the component in question and support the continuity of improvements. Thus, the purpose of this research is to develop a systematic procedure for the implementation of the DMAIC framework in the development of fuel cells for space applications, aiming at innovation and operational effectiveness. For this empirical application, fifteen planned experiments were conducted using the Box-Behnken design, involving three factors and two outputs to be analyzed. Based on the acquired data, the two empirical functions Y_1 and Y_2 were determined through regression and statistical analyses. The agglutinated empirical function was defined by the Desirability method. Five scenarios were examined, each with different combinations of weights. Optimization suggested the optimal condition as $x_1 = \text{H}_2\text{SO}_4$, $x_2 = 970.25\text{ }^\circ\text{C}$, and $x_3 = 30\text{ minutes}$, resulting in $y_1 = 4.89$ and $y_2 = 600.00$. Additionally, a confirmation experiment was conducted to validate the results obtained by the models. The experiments yielded values within the estimated prediction confidence interval, thus statistically validating the proposed procedure. It was observed that planning the development process using the Six Sigma Methodology (DMAIC) offers advantages. The application of Response Surface Methodology allowed for an impartial analysis and optimized the development of the fuel cell, utilizing fewer resources in experiments.

KEYWORDS: DOE; Optimization; Fuel Cell; DMAIC; Space; Xerogel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de publicações com palavras-chave “ <i>Design of Experiments</i> ” e “ <i>Optimization</i> ”	27
Figura 2 – Número de publicações com as palavras-chave “ <i>Fuel Cell</i> ” e “ <i>Design of Experiments</i> ”.	28
Figura 3 – Palavras-chave mais relevantes com o tema “ <i>Fuel Cell</i> ” e “ <i>Design of Experiments</i> ”.	28
Figura 4 – Número de publicações com as palavras-chave “ <i>Multi-objective Optimization</i> ”, “ <i>Fuel Cell</i> ” e “ <i>Response Surface Methodology</i> ”	29
Figura 5 – Rede de Co-ocorrência de palavras-chave dos autores (com dados resultantes da busca por “ <i>Multi-objective Optimization</i> ”, “ <i>Fuel Cell</i> ” e “ <i>Response Surface Methodology</i> ”)	29
Figura 6 – Quantidade de publicações com a palavra-chave “DMAIC”	33
Figura 7 – Termos mais relevantes relacionados à palavra-chave “DMAIC”	34
Figura 8 – Rede de Co-ocorrência de palavras-chave dos autores	35
Figura 9 – Classificação da Pesquisa.....	37
Figura 10 – Fluxograma para aplicação da abordagem proposta.	38
Figura 11 – Esquema básico do eletrodo (cátodo-eletrólito-ânodo) de uma célula a combustível.	44
Figura 12 – MEAs conectados por placas bipolares.....	47
Figura 13 – Estrutura do polietileno.	48
Figura 14 – Estrutura do PTFE.....	48
Figura 15 – Visão Geral das Etapas do framework DMAIC.....	53
Figura 16 – Abordagem do problema como um sistema.....	55
Figura 17 – Fatores que influenciam o sistema	56
Figura 18 – Representação geométrica de um arranjo 3 ³	59
Figura 19 – Arranjo CCD para 4 fatores.	67
Figura 20 – Arranjo CCD com 2 (esquerda) e 3 (direita) fatores.....	69
Figura 21 – Arranjo BBD para 03 fatores	70
Figura 22 – Produção Científica Anual sobre o tema “ <i>Desirability</i> ”	75
Figura 23 – Palavras mais relevantes associadas ao tema “ <i>Desirability</i> ”	75
Figura 24 – Palavras-chave mais relevantes com o tema “ <i>Desirability</i> ” (co-ocorrência).....	76
Figura 25 – Processo de síntese do xerogel	81
Figura 26 – Amostras após o processo de secagem	86

Figura 27 – Forno tubular	87
Figura 28 – Processo de carbonização no Forno Tubular	88
Figura 29 – Espectômetro Raman	89
Figura 30 – Amostra em análise no espectômetro Raman	89
Figura 31 – Espectômetro Raman – vista geral	90
Figura 32 – Analisador de Área Superficial e Porosidade – análise pelo método BET	90
Figura 33 – Análise de regressão para y_1	92
Figura 34 – Gráficos de Superfície de Resposta para y_1	93
Figura 35 – Gráficos de contorno para a resposta y_1	93
Figura 36 – Análise dos resíduos para y_1	94
Figura 37 - Análise da Homocedasticidade e Autocorrelação residual para y_1	95
Figura 38 – Análise de regressão para y_2	96
Figura 39 – Gráficos de Superfície para y_2	97
Figura 40 – Gráficos de contornos para y_2	97
Figura 41 – Análise dos resíduos para y_2	98
Figura 42 – Análise dos Resíduos para a resposta y_2	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Levantamento de publicações por palavras-chave (continua)	24
Tabela 2 – Planejamento Box-Benhken codificado	84
Tabela 3 – Codificação dos ácidos	84
Tabela 4 – Codificação das temperaturas	84
Tabela 5 – Codificação dos tempos de carbonização	85
Tabela 6 – Planejamento Box-Benhken	85
Tabela 7 – Resultados do Experimento	91
Tabela 8 – Resultados da otimização para os cinco cenários analisados	101
Tabela 9 – Resultados dos experimentos de validação.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
CCD	<i>Central Composite Design</i>
CTQ	<i>Critical to Quality</i>
CX	<i>Carbon Xerogel</i>
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>
DF	<i>Desirability Function</i>
DFSS	<i>Design for Six Sigma</i>
DMAIC	<i>Define – Definir; Measure – Medir; Analyse – Analisar; Improve – Melhorar; Control – Controlar</i>
DOE	<i>Design of Experiments</i>
DPMO	Defeitos por Milhão de Oportunidades
GRG	<i>Generalized Reduce Gradient</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MQO	Mínimos Quadrados Ordinários
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
OLS	<i>Ordinary Least Squares</i>
PEB	Programa Espacial Brasileiro
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
QC	<i>Quality Control</i>
RSM	<i>Response Surface Methodology</i> (Metodologia de Superfície de Resposta)
SPFC	<i>Solid Polymer Fuel Cell</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E QUESTÕES DA PESQUISA	17
1.2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS DO TRABALHO.....	22
1.3	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS	22
1.4	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA, MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
1.5	ESTRUTURA DA TESE	40
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	41
2.1	MÉTODOS DE SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO EM PROBLEMAS DO SETOR AEROESPACIAL	41
2.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	43
2.3	FRAMEWORK DO MÉTODO DMAIC E A ABORDAGEM SEIS SIGMA ..	51
2.4	DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	54
2.4.1	Conceitos fundamentais	54
2.4.2	Método de Superfície de Resposta	65
2.5	MÉTODOS DE AGLUTINAÇÃO PARA OTIMIZAÇÃO	72
2.5.1	<i>Desirability</i>	72
3	DESENVOLVIMENTO DO FRAMEWORK E RESULTADOS.....	78
3.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	78
4	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES FUTURAS PESQUISAS	104
4.1	VERIFICAÇÃO DOS OBJETIVOS E RESPOSTAS ÀS QUESTÕES DE PESQUISA	104
4.2	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DA PESQUISA	106
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E QUESTÕES DA PESQUISA

O desenvolvimento de novas tecnologias espaciais tem desempenhado um papel fundamental como um dos principais impulsionadores de inovação na história contemporânea. Esse processo envolve, entre outras análises, a consideração de como cada tipo de nova tecnologia pode impactar uma missão em sua totalidade (SUTTON & BIBLARZ, 2016).

Por exemplo, quando se desenvolve uma nova tecnologia para sistemas de propulsão que oferece um desempenho superior com um peso reduzido, resultando em menos equipamento ou um tanque de menor capacidade, isso pode desempenhar um papel decisivo na duração de uma missão (PALMERIO, 2016). Nesse contexto, uma das alternativas tecnológicas que tem ganhado destaque para a geração de energia em sistemas de propulsão são as células a combustível. Estas têm se revelado cada vez mais promissoras, não apenas para aplicações em veículos terrestres, mas também para a propulsão de satélites e veículos espaciais (LINARDI, 2010).

Para Mekhilef et al. (2012) e Shaker et al. (2024), a tecnologia de células a combustível apresenta notáveis vantagens em comparação com outras tecnologias que envolvem a utilização de combustão. Entre essas vantagens, destacam-se a alta eficiência e o baixo custo de manutenção. No entanto, ainda persistem desafios a serem superados, como o elevado custo de investimento inicial e a limitada vida útil quando em uso. É relevante observar, no entanto, que, à medida que essa tecnologia tem progredido nos últimos anos, tais desvantagens tendem a ser atenuadas (MEKHILEF et al., 2012; SHAKER et al., 2024).

De maneira complementar, Pandit et al. (2012) afirmam que, nesse processo de avanço tecnológico no projeto e desenvolvimento dessas novas tecnologias, em muitas situações, é necessária uma extensa etapa de testes experimentais. Portanto, quanto mais complexo for o sistema em desenvolvimento, mais elevado será o custo dessa fase. Assim, os autores destacam a relevância de integrar a fase de experimentação com a implementação de modelagem matemática, com o objetivo de potencializar a eficiência do processo de desenvolvimento tecnológico (PANDIT et al., 2012).

Dentro desta perspectiva, Parnianifard et al. (2019) definem o ato de estabelecer os parâmetros de projeto ideais como otimização. Estes autores argumentam que a finalidade da otimização reside em atingir a performance ótima de um processo, reduzindo simultaneamente

os custos e a variabilidade das características de qualidade. Contudo, enfatizam que a presença de ruído e incerteza em diversos fatores do modelo apresenta um desafio significativo para assegurar um desempenho confiável em projetos de engenharia (PARNIANIFARD et al., 2019).

É importante observar ainda que, ao lidar com problemas reais de engenharia, raramente é possível descrevê-los por meio de parâmetros fixos, e a incerteza deve ser considerada, especialmente porque o comportamento do sistema analisado pode ser altamente sensível às variações em certos parâmetros. Portanto, é recomendável incorporar a incerteza desde o início do processo de desenvolvimento do projeto (MERCIER et al., 2018).

Nesse sentido, Caballero et al. (2004) esclarecem que há uma crescente demanda por métodos que assegurem a qualidade em um cenário de recursos em constante redução. Conceitos que levam em conta não apenas o valor nominal (ou meta), mas também a variância, têm recebido considerável atenção. Desde os anos 80, grande parte desse interesse tem sido direcionado para métodos alternativos que buscam identificar arranjos ótimos de maneira eficiente a fim de alcançar metas predefinidas (BOYLAN et al., 2013).

Dentre estes métodos alternativos, uma abordagem frequentemente empregada para abordar esse cenário é o Projeto de Experimentos (*Design of Experiments* - DOE), uma técnica estatística que busca compreender e aprimorar os fatores-chave que impactam produtos ou processos e que é amplamente aplicada na manufatura. O DOE permite a consideração cuidadosa da configuração ideal de produtos e processos (ANTONY, 2014; MONTGOMERY, 2012).

Outra ferramenta estatística de interesse para modelar e prever características de diversos processos ou produtos é a Metodologia de Superfície de Resposta (*Response Surface Methodology* - RSM) (CORONADO et al., 2014; CORREIA et al., 2008). Conforme destacado por Montgomery (2012), a RSM é aplicada para resolver problemas nos quais a derivação de modelos analíticos é uma tarefa desafiadora, proporcionando uma abordagem sistemática para otimizar sistemas complexos, por meio de modelagens sucessivas.

Myers et al. (2004) enfatizam a importância de reduzir o número de experimentos necessários, especialmente quando há um grande número de fatores envolvidos, o que pode não ser economicamente viável. Dessa maneira, a aplicação da RSM visa reduzir a quantidade de experimentos necessários para encontrar uma solução viável, empregando uma abordagem estatística que leva em consideração as variáveis de entrada (*inputs*) e suas respostas (*outputs*)

para identificar os efeitos conjuntos das entradas e suas interações, obtendo assim a solução mais eficaz.

Bobadilla et al. (2017) acrescentam que a RSM procura substituir as funções intrincadas inerentes ao problema de otimização original por um modelo aproximado, tradicionalmente expresso como uma função polinomial (modelo de regressão), tornando-o economicamente mais viável para avaliação. Quando várias saídas estão envolvidas, várias superfícies de resposta podem ser analisadas utilizando a Metodologia de Superfície de Multiresposta (MSMR). Dellino et al. (2010) também observam que alguns métodos de otimização existentes falham em considerar que algumas entradas são incertas (ou seja, estocásticas).

Além disso, Gansterer et al. (2014) apontam que as indústrias enfrentam desafios significativos, principalmente em relação à complexidade dos produtos e às flutuações na demanda, o que exige decisões que levem em conta o impacto na competitividade empresarial. Eichfelder et al. (2017) ressaltam que a aplicação prática de métodos de otimização enfrenta desafios, incluindo a dificuldade de replicar plenamente na prática as soluções exatas propostas pela otimização, devido às incertezas inerentes ao processo real. Nesse sentido, as variáveis de decisão são fontes de incerteza que afetam a tomada de decisão, e, ao buscar resolver tais problemas, busca-se alcançar eficiência robusta nas decisões (EICHFELDER et al., 2017).

Dentro do contexto da indústria, a metodologia Seis Sigma (*Six Sigma*), associada ao DMAIC e seus princípios (Definir – Mensurar – Analisar – Melhorar – Controlar), estabelece uma abordagem amplamente aceita para aprimorar a capacidade dos processos, com foco nos requisitos essenciais do cliente, identificados como *Critical to Quality* (CTQ) (PRASHAR, 2016).

Inicialmente desenvolvida pela Motorola em 1979 (PRASHAR, 2016), essa sistemática busca a identificação e a subsequente redução de defeitos e variações em características de suma importância para a qualidade do produto, visando atingir taxas próximas a zero, ou seja, 3,4 Defeitos por Milhão de Oportunidades (DPMO), correspondentes a uma taxa de sucesso de 99,9997% (DENK, 2005). Assim, busca minimizar desperdícios, aumentar os níveis de qualidade, e melhorar o desempenho da organização quanto aos prazos e resultados financeiros.

A metodologia Seis Sigma pode ser considerada uma nova maneira de fazer negócios, focando primeiro nas necessidades do cliente, e depois naquelas do negócio. Isso leva a melhoria na qualidade e redução nos custos (JURAN; DE FEO, 2010). Além da estratégia

DMAIC, a abordagem Seis Sigma conta também com o *Design for Six Sigma* (DFSS), aplicado principalmente a projetos de produto e serviços inovadores (JURAN; DE FEO, 2010).

Do ponto de vista do desenvolvimento científico, a metodologia traz suas técnicas de planejamento de experimentos e controle estatístico de processos industriais, com sua rica história de aplicações por mais de um século, fornecendo uma sistemática para excelência na ciência experimental (JOHNSON et al., 2012). Num setor de desenvolvimento científico ligado à administração pública (governo), a aplicação de DOE e DMAIC incrementa o rigor científico por objetivamente justificar o número de tentativas conduzidas envolvendo decisões de risco, avaliando melhor as condições dos testes a serem conduzidos e guiando a sua execução de maneira a minimizar ruídos, separando de maneira objetiva as verdadeiras respostas do sistema do ruído inerente ao experimento (JOHNSON et al., 2012).

O ciclo DMAIC, quando aplicado em conjunto com o Seis Sigma, compreende cinco fases bem definidas: (1) Identificação de oportunidades, (2) Avaliação do desempenho, (3) Análise de possíveis melhorias, (4) Implementação das melhorias e (5) Controle do processo para evitar recorrências do problema (PATYAL, 2019). Em cada uma dessas etapas, uma ampla variedade de ferramentas estatísticas, de gerenciamento e de controle de qualidade (QC - *Quality Control*) está disponível para auxiliar os profissionais em suas metas (DENK, 2005; GEORGE et al., 2005; MAST; LOKKERBOL, 2012; PYZDEK; KELLER, 2010).

As ferramentas e técnicas estatísticas usadas com frequência em cada fase do DMAIC abrangem (DENK, 2005; GEORGE et al., 2005; KWON; LEE, 2006; PRASHAR, 2016; PYZDEK; KELLER, 2010):

1. Identificação de oportunidades: Diagrama de Causa e Efeito (Ishikawa) e calculadora Seis Sigma.
2. Avaliação do desempenho: Estatísticas descritivas, resumo de seis gráficos, validação de dados faltantes e fora do intervalo, gráficos de caixa, avaliação de repetibilidade e reprodutibilidade, amostragem, capacidade do processo, análise de distribuição, tabelas de frequência, séries temporais.
3. Análise de possíveis melhorias: Diagramas de Causa e Efeito, teste t, teste t pareado, teste não-paramétrico, análise de estratificação, correlações, gráficos de dispersão 2D, dispersão 3D, regressão, design de experimentos, modelos lineares generalizados (GLM), etc.

4. Implementação das melhorias: Gráficos de controle de qualidade, resumo de seis gráficos, frequência, histograma, gráficos de Pareto, gráficos de capacidade do processo, design de experimentos, calculadora Seis Sigma, análise de estratificação e gráficos de estratificação.
5. Controle do processo: Gráficos de controle de qualidade.

A aplicação de DOE na estrutura tradicional do DMAIC é restrita à quantificação dos fatores que influenciam o CTQ (PRASHAR, 2016). De modo geral, as aplicações do Seis Sigma, em parceria com a metodologia DMAIC (PATYAL, 2019), têm ganhado reconhecimento em diversos setores da indústria como uma abordagem sistematizada para aprimorar as capacidades dos processos, concentrando-se nos requisitos dos clientes (ABOELMAGED, 2010; DENK, 2005).

Verstraete et al. (2014) salientam que, no caso do desenvolvimento de sistemas propulsores espaciais, todas essas considerações são particularmente relevantes, uma vez que esses sistemas geralmente adotam uma abordagem híbrida, combinando pelo menos um conjunto de células a combustível com uma bateria. Esses sistemas exigem uma análise rigorosa tanto de seu desempenho estático quanto dinâmico, a fim de superar os desafios associados à integração desses subsistemas em sistemas mais amplos, como satélites. Portanto, o presente estudo tem como objetivo analisar e otimizar o processo de desenvolvimento de um componente (xerogel) de uma célula a combustível que utiliza etanol para geração de energia elétrica.

Para alcançar esse objetivo e considerando as informações mencionadas anteriormente, essa análise se baseia em técnicas derivadas do Projeto de Experimentos, especificamente a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), aplicada num processo de desenvolvimento tecnológico que incorporou os conceitos da Metodologia Seis Sigma no seu planejamento, para buscar uma solução que se aproxime o máximo possível do ótimo.

Neste contexto, as questões de pesquisa que orientaram este trabalho incluem:

- É vantajoso planejar um processo de desenvolvimento tecnológico aplicando a Metodologia Seis Sigma (DMAIC)?
- Qual o impacto de utilizar, conjuntamente a abordagem Seis Sigma (DMAIC), com a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM)?

- Como é possível conduzir experimentos e otimizar o processo de desenvolvimento de um componente de uma célula a combustível, com poucos recursos e dentro de um contexto de baixa transferência de conhecimento entre nações?

1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho foi propor uma sistemática por meio do método DMAIC, para desenvolver um componente (xerogel) de uma célula a combustível (*Direct Ethanol Fuel Cell* – DEFC)

Os objetivos específicos são:

- Aplicar a abordagem Seis Sigma no planejamento do desenvolvimento de um componente de uma célula a combustível.
- Aplicar a RSM arranjo Box-Behnken no desenvolvimento de um componente de uma célula a combustível.
- Otimizar o processo de desenvolvimento de um componente de uma célula a combustível nacional considerando poucos recursos e dentro de um contexto de baixa transferência de conhecimento entre nações.
- Validar estatisticamente o procedimento proposto.

1.3 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Todos os processos, na prática, sofrem a influência de fatores internos, que podem ser controlados, mas cujas interações por vezes não são imediatamente evidentes, assim como de fatores externos, que escapam ao controle. Esses elementos, em conjunto, contribuem para que as características de qualidade de um determinado produto ou serviço se afastem da meta projetada.

Para uma análise aprofundada do processo, torna-se imprescindível a aplicação de um método sistemático de análise estatística, como é o caso do Projeto de Experimentos (DOE, na sigla em inglês), desenvolvido com o propósito de analisar e aprimorar o desempenho de sistemas complexos. O DOE pode ser aplicado em organizações de variados setores, abrangendo tanto empresas industriais quanto empresas prestadoras de serviços (BABAKI et al., 2017).

Como complemento às ferramentas disponíveis relacionadas ao Projeto de Experimentos (DOE), destaca-se o Método de Superfície de Resposta (RSM). Esse método tem como objetivo identificar as relações entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída, permitindo determinar os valores de entrada que conduzem a uma solução robusta para a variável de resposta (BOBADILLA et al., 2017).

A RSM desempenha um papel crucial ao substituir um problema complexo de otimização por uma sequência de problemas mais simples. Nessa abordagem, todas as funções envolvidas podem ser aproximadas por superfícies de resposta, o que facilita a resolução de problemas do mundo real em um período relativamente curto (BABAKI et al., 2017).

Outra abordagem significativa reside nos modelos de Misturas, os quais encontram frequente aplicação em contextos químicos (BOBADILLA et al., 2016). No entanto, apesar da disponibilidade dessas e outras ferramentas, persiste uma lacuna entre a teoria e a aplicação prática da otimização. Isso fica evidenciado pela observação de que os métodos de otimização ainda não são amplamente empregados de forma rotineira em muitos problemas reais (PARNIANIFARD et al., 2019).

Alguns dos métodos existentes utilizam abordagens indiretas que, em última instância, produzem soluções que variam de acordo com o processo de transformação adotado. Em geral, esse processo implica a conversão de intervalos de valores em valores determinísticos, o que acaba contrariando o propósito original de lidar com a incerteza e, assim, limitando a capacidade de análise dessas incertezas (CHENG et al., 2018).

Por outro lado, SILVA et al. (2019), em seu estudo sobre otimização multiobjetivo que combina a RSM com a Otimização via Simulação de Monte Carlo (OvSMC) para incorporar incertezas nos coeficientes da função objetivo em experimentos, concluem que há vantagens significativas em introduzir incertezas nos coeficientes da função objetivo em problemas experimentais.

Silva et al. (2022) integraram o método DMAIC com a RSM e Otimização Multiobjetivo com o objetivo de aprimorar um processo de lapidação de vidros.

Alguns órgãos públicos já constataram, por exemplo, a importância da utilização de engenharia e estatística, especificamente o DOE, o qual tem começado a receber atenção crescente de entidades governamentais tais como a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) e o Departamento de Defesa Americano (JOHNSON et al., 2012; NASA, 2023).

Buscando validar a relevância científica do tema estudado, verificou-se a quantidade de publicações e citações que abordam os temas abordados neste trabalho encontradas nas plataformas *Scopus* (www.scopus.com) e *Web of Science* (www.webofknowledge.com).

Para tanto, nos campos de pesquisa dos bancos de dados citados foram inseridas as palavras-chave “*Design of Experiments*”, “*Response Surface Methodology*”, “*Optimization*”, “*Multi-objective Optimization*”, “*Desirability Function*”, “*DMAIC*” e “*Fuel Cell*”.

A busca verificou a presença no título, resumo e palavras-chave dos artigos. Para a escolha das palavras-chaves a serem pesquisadas, foi considerado o campo de estudo em análise, conforme objetivos e delimitação do trabalho, levando em conta as ferramentas que já são consolidadas na área e aquelas cuja aplicação faz parte do objeto de pesquisa deste trabalho.

A pesquisa foi filtrada de modo a exibir somente publicados no período entre os anos de 2006 e 2023. O período foi escolhido para se ter uma janela de tempo em que o tema “*Fuel Cell*” começa a ser desenvolvido em um maior número de trabalhos (tema contemporâneo), ao mesmo tempo em que gradualmente ferramentas de otimização começam a ser incorporadas nos desenvolvimentos de tecnologias como esta. Os filtros utilizados nesta busca foram “Artigos”, com as palavras-chave sendo mencionadas nos títulos, resumos ou lista de palavras-chave. A Tabela 1 foi, assim, construída com base no número de publicações e de citações apresentadas nos relatórios da *Scopus* e *Web of Science*, de acordo com cada palavra-chave pesquisada e suas combinações.

Tabela 1 – Levantamento de publicações por palavras-chave (continua)

Ref.	Palavras-Chave	<i>Scopus</i>	<i>Web of Science</i>	<i>Desvio</i>
		Publicações (a)	Publicações (b)	$\left(\frac{a}{b}\right) - 1$
1	“ <i>Design of Experiments</i> ”	24.967	13.025	92%
2	“ <i>Response Surface Methodology</i> ”	49.050	43.923	12%
3	“ <i>Multi-objective Optimization</i> ” ou “ <i>Multiple objective Optimization</i> ”	37.293	24.351	53%

Tabela 1 – Levantamento de publicações por palavras-chave (continuação)

Ref.	Palavras-Chave	Scopus	Web of Science	Desvio
		Publicações (a)	Publicações (b)	$\left(\frac{a}{b}\right) - 1$
4	<i>“Design of Experiments” e “Optimization”</i>	10.745	5.878	83%
5	<i>“Design of Experiments” e “Response Surface Methodology”</i>	3.160	1.689	87%
6	<i>“Desirability Function”</i>	3.196	2.648	21%
7	<i>“DMAIC”</i>	1.047	493	112%
8	<i>“Design of Experiments” e “DMAIC”</i>	59	31	90%
9	<i>“Response Surface Methodology” e “DMAIC”</i>	8	4	100%
10	<i>“Optimization” e “DMAIC”</i>	63	43	47%
11	<i>“Design of Experiments” e “Multi-objective Optimization” ou “Multiple Objective Optimization”</i>	699	693	1%
12	<i>“Design of Experiments” e “Desirability Function”</i>	428	194	121%
13	<i>“Design of Experiments” e “Response Surface Methodology” e “Multiple Response”</i>	37	12	208%
14	<i>“Fuel Cell”</i>	103.389	77.691	33%
15	<i>“Fuel Cell” e “Design of Experiments”</i>	170	100	70%

Tabela 1 – Levantamento de publicações por palavras-chave (conclusão)

Ref.	Palavras-Chave	Scopus	Web of Science	Desvio
		Publicações (a)	Publicações (b)	$\left(\frac{a}{b}\right) - 1$
16	<i>“Fuel Cell” e “Optimization”</i>	8.353	8.339	-
17	<i>“Agglutination Function” e “DMAIC”</i>	1	0	-
18	<i>“Multi-objective Optimization” e “DMAIC”</i>	2	2	-
19	<i>“Fuel Cell” e “DMAIC”</i>	0	0	-
20	<i>“Multi-objective Optimization” e “DMAIC” e “Design of Experiments”</i>	0	0	-
21	<i>“Multi-objective Optimization” e “DMAIC” e “Response Surface Methodology”</i>	1	1	-
22	<i>“Multi-objective Optimization” e “Fuel Cell” e “Response Surface Methodology”</i>	26	20	30%
23	<i>“Multi-objective Optimization” e “Fuel Cell” e “Desirability Function”</i>	5	1	400%

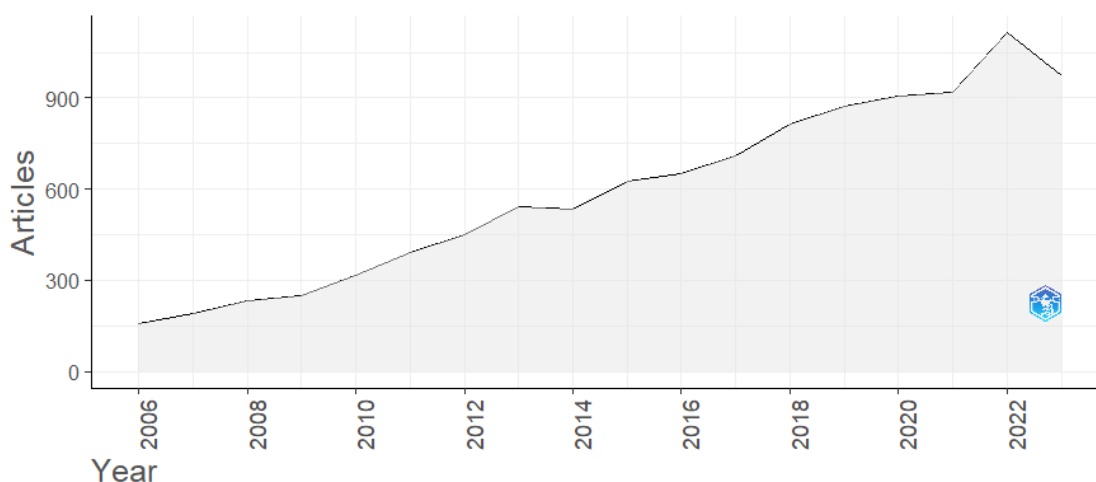
Fonte: Scopus (2023) e Web of Science (2023).

Dos dados obtidos, é possível observar que trabalhos envolvendo os termos *“Design of Experiments”* e *“Optimization”* correspondem a um volume expressivo das publicações no período, totalizando 10.745 resultados da base Scopus e 5.878 resultados da base Web of

Science. Após analisar os resultados na coluna “Desvio”, foi possível constatar que essa predominância de resultados na base *Scopus* se mantém.

Dessa maneira, prosseguiu-se a análise detalhada somente desta base. Assim sendo, conforme mostrado na Figura 1, analisando o período de 2006 a 2023, o volume de publicações ao longo dos últimos anos envolvendo estes temas (“*Design of Experiments*” e “*Optimization*”) continua numa tendência de crescimento, o que revela que ainda é um campo com potencial a ser explorado.

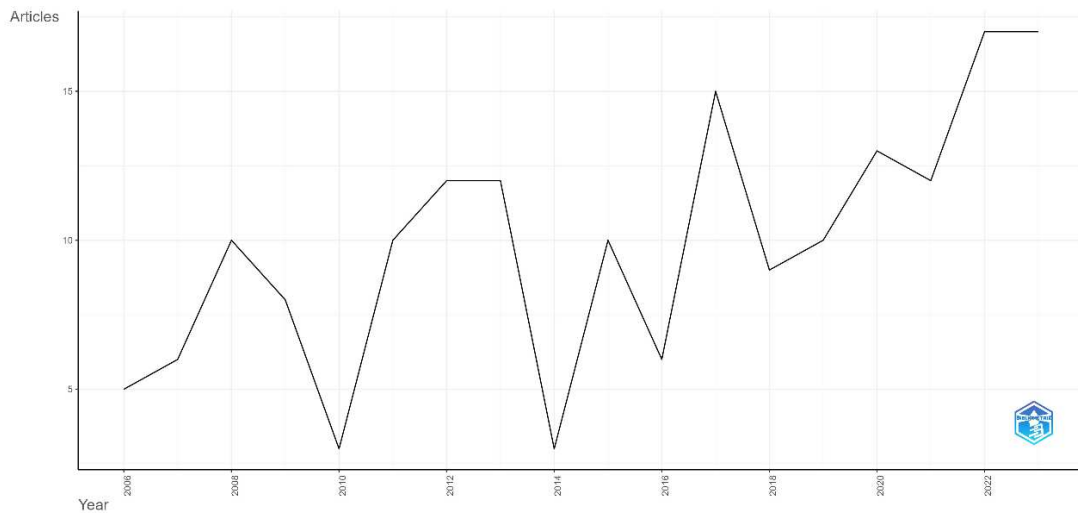
Figura 1 – Número de publicações com as palavras-chave “*Design of Experiments*” e “*Optimization*”



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

A Figura 2 mostra que, dos 170 artigos publicados sobre “*Fuel Cell*” com “*Design of Experiments*” entre 2006 e 2023, 145 artigos foram publicados a partir de 2010, representando 85% do total, com o pico de publicações em 2022 e 2023, o que mostra a contemporaneidade do assunto.

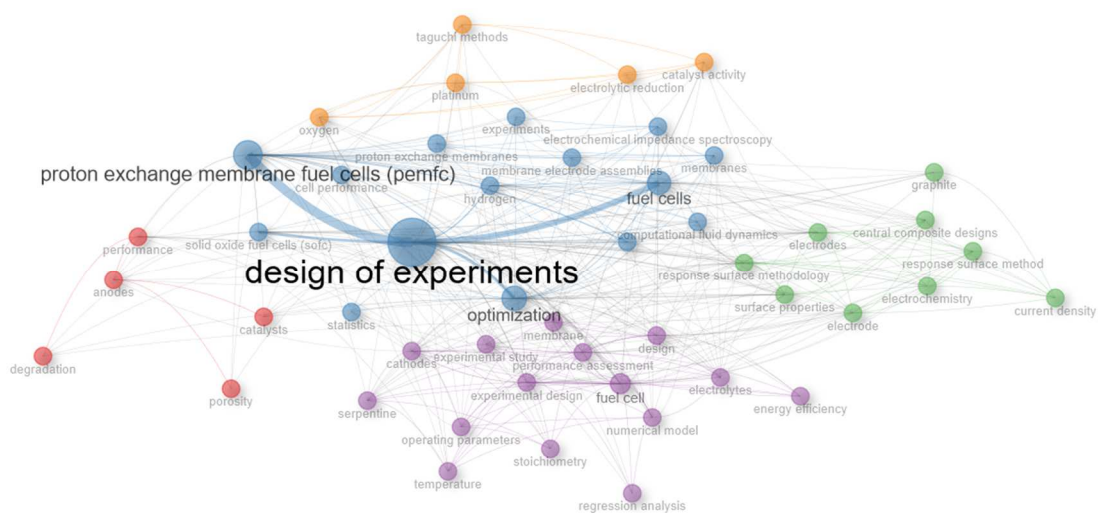
Figura 2 – Número de publicações com as palavras-chave “*Fuel Cell*” e “*Design of Experiments*”.



Fonte: Scopus (2023) e Web of Science (2023).

A pesquisa bibliométrica procurou explorar quais eram as características dos artigos que utilizam as palavras-chaves “*Fuel Cell*”. A Figura 3 apresenta as palavras-chave mais relevantes relacionadas ao tema “*Fuel Cell*”, construída utilizando a Linguagem R.

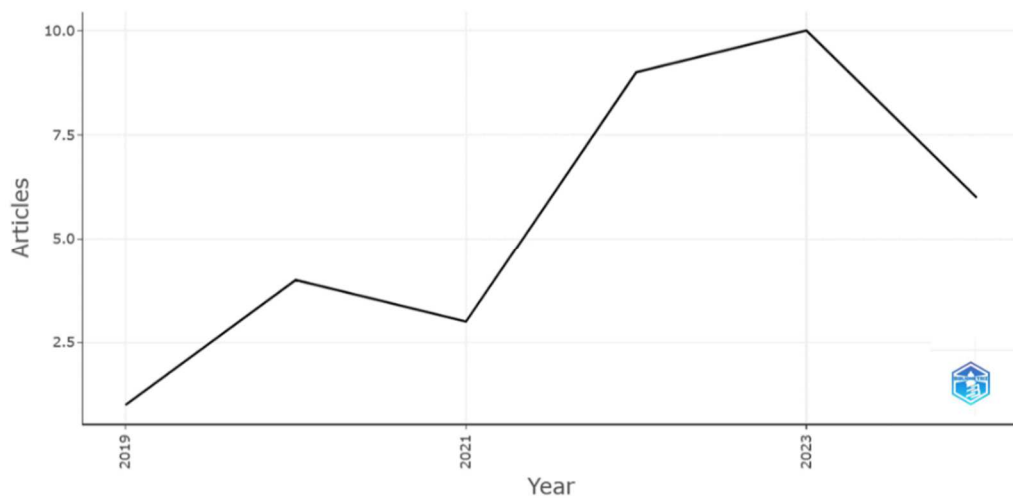
Figura 3 – Palavras-chave mais relevantes com o tema “*Fuel Cell*” e “*Design of Experiments*”.



Fonte: Scopus (2023) e Web of Science (2023).

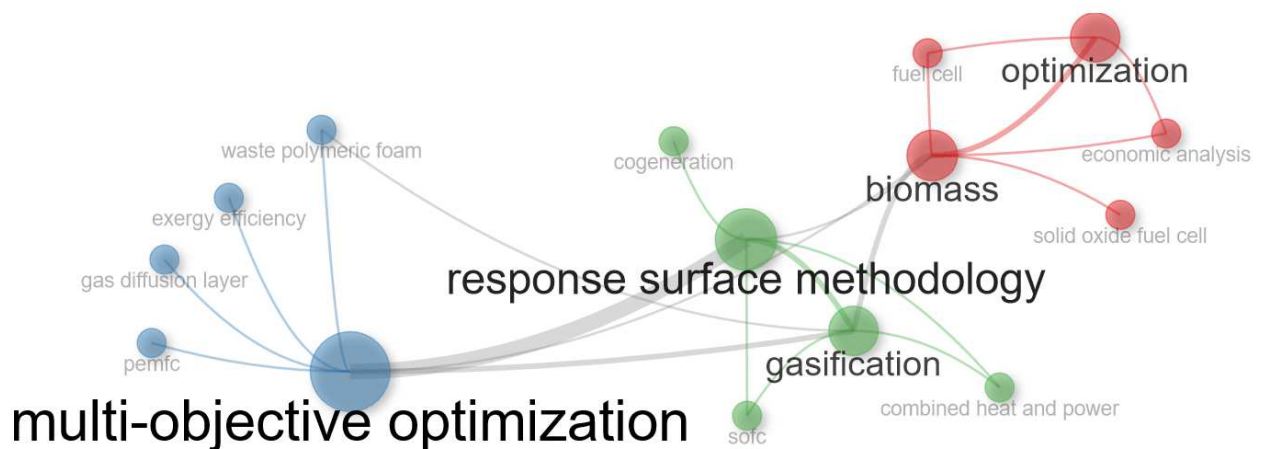
Ao se analisar as Figuras 4 e 5 pode-se perceber que, apesar de existirem pesquisas correlacionando “*Fuel Cell*” e “*Design of Experiments*” com o uso de RSM e otimização, não foram encontradas menções a pesquisas relacionando estas duas palavras-chaves com os temas Seis Sigma ou DMAIC.

Figura 4 – Número de publicações com as palavras-chave “*Multi-objective Optimization*”, “*Fuel Cell*” e “*Response Surface Methodology*”



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

Figura 5 – Rede de Co-ocorrência de palavras-chave dos autores (com dados resultantes da busca por “*Multi-objective Optimization*”, “*Fuel Cell*” e “*Response Surface Methodology*”)



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

Considerando o resultado da busca pelas palavras-chave “*Multi-objective Optimization*”, “*Fuel Cell*” e “*Response Surface Methodology*” (Figuras 4 e 5), apresenta-se uma breve descrição dos 26 artigos encontrados:

- Elboughdiri et al. (2024) usaram a RSM para uma otimização multiobjetivo de um sistema de geração de energia e calefação a partir do bagaço da cana-de-açúcar, visando a sustentabilidade. O sistema combinado de energia e calor é composto por um gaseificador de bagaço de cana-de-açúcar, uma célula combustível de óxido sólido (ou SOFC, do inglês *solid oxide fuel cell*), ciclo Brayton de carbono supercrítico e uma unidade de recuperação de calor.

- Chen et al. (2024) realizaram uma otimização multiobjetivo para melhorar o desempenho de PEFC (*proton exchange fuel cell*, ou célula combustível de troca de prótons). A otimização considerou nove parâmetros visando melhorar as estruturas da camada de difusão gasosa. A RSM foi utilizada para obter a fronteira de Pareto. Foram priorizadas as melhores condições de operação e estruturas baseado na técnica de ordem de preferência por similaridade com a solução ideal (TOPSIS).

- Assareh et al. (2024) estudaram a análise e otimização de um sistema de energia solar. Aplicando a RSM, o sistema foi otimizado visando melhorar desempenho e reduzir custos. O cenário da otimização do sistema se concentrou em maximizar a potência de saída e minimizar o custo do gerador termoeletrônico. Uma análise econômica a partir da otimização mostrou que o eletrolisador da membrana de troca de prótons (*proton exchange membrane*, ou PEM) é um dos subsistemas mais caros, juntamente com o ciclo Rankine orgânico.

- Zaferani et al. (2024) usaram algoritmos de inteligência artificial para prever e otimizar o comportamento de células a combustível sustentáveis. A densidade de potência e o comportamento da tensão de 13 DGFC (*direct glucose fuel cell*) foram modeladas utilizando RSM, Aprendizagem de Máquina e MLP (*multi-layer perceptron*).

- Sofiah et al. (2024) aplicaram a RSM para otimizar a densidade, viscosidade e condutividade térmica de um fluido refrigerante para utilização em células a combustível.

- Rahimi-esbo et al. (2024) analisaram um sistema que fornece energia para uma torre de telecomunicações, o qual emprega, entre outros componentes, unidade fotovoltaica, eletrolisador da membrana de troca de prótons, PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*, ou célula a combustível de membrana de troca de prótons) e unidades de armazenamento (baterias). Foi utilizada a RSM para obter os modelos matemáticos e a função *Desirability* foi empregada para a otimização multiobjetivo.

- Assareh et al. (2023) examinaram um sistema multigeracional de energia, resfriamento, aquecimento e geração de hidrogênio utilizando modelagem termodinâmica e econômica, e otimização multiobjetivo. Foi utilizada a RSM e otimização multiobjetivo para identificar a área ideal dos painéis fotovoltaicos, eficiência da turbina, ponto de estrangulamento energético (ponto *pinch*) do evaporador, eficiência da bomba e temperatura de entrada da turbina.

- Roy et al. (2023) realizaram uma otimização multiobjetivo de um sistema de geração de energia integrado por célula a combustível de óxido sólido (SOFC, ou *solid oxide fuel cell*) com um ciclo de recuperação de CO₂ supercrítico. O sistema proposto, obtido a partir da otimização, superou as usinas tradicionais movidas a gás natural em termos de eficiência e emissões específicas.

- Roy (2023) analisou um sistema de cogeração de energia que utiliza gaseificador de biomassa, MCFC (*molten carbonate fuel cell*, ou célula a combustível de carbonato fundido), uma turbina a gás e um sistema de aquecimento de água. A RSM e a otimização multiobjetivo foram utilizadas para avaliar a eficiência do sistema.

- Wang et al. (2023) pesquisaram cinco parâmetros-chave para o desempenho da camada de difusão gasosa de uma PEMFC. Foram utilizadas a RSM e a Rede Neural Artificial (ANN) como métodos de aprendizagem de máquina (AM).

- Zhou et al. (2023) usaram o *Central Composite Design* (CCD) junto com Análise de Variância (ANOVA) para avaliar um sistema de tri-geração (energia, água destilada e água quente) composto por uma SOFC.

- Hadavi et al. (2023) realizaram uma otimização empregando RSM, Algoritmo Genético (GA), e TOPSIS para melhorar o desempenho de um sistema de tri-geração que utiliza SOFC, utilizando os softwares Design Expert e Matlab.

- Samanta e Roy (2023) analisaram um sistema de geração de energia híbrida que utiliza células a combustível, e para sua análise utilizaram RSM associado com otimização multiobjetivo para otimizar duas funções objetivo (eficiência energética e custo da eletricidade).

- Chen et al., (2023) otimizaram o desempenho de uma PEMFC utilizando RSM e NSGA-II (Algoritmo Genético de Classificação por Não Dominância II).

- Sun et al. (2022) apresentam um sistema teórico de geração de energia, o qual utiliza uma PEMFC. São consideradas seis variáveis de decisão para duas saídas a serem otimizadas.

- Enayatizade et al. (2022) analisaram um sistema que produz hidrogênio, utilizando para isso PEFC. Foi utilizado o software Aspen Plus juntamente com Fortran, Microsoft Excel e Matlab para desenvolver o modelo da planta. A RSM associada com NSGA-II foi empregada para a otimização. TOPSIS e LINMAP foram usados para encontrar a melhor solução na fronteira de Pareto.

- Ghasabehi et al. (2022) analisaram o lado do cátodo de uma PEMFC, considerando 5 parâmetros de entrada e dois objetivos. Foi empregado CFD (*Computational Fluid Dynamics*) e RSM. A otimização multiobjetivo foi realizada utilizando NSGA-II e algoritmo de enxames de partículas multi-objetivo (MOPSO).

- Zhou et al. (2022) aplicaram a RSM na otimização de uma SOFC para maximizar o calor e energia gerados e minimizar a emissão de dióxido de carbono.

- Cao et al. (2022) estudaram um sistema de geração de energia e calor que associa SOFC e ciclo de Brayton de dióxido de carbono supercrítico. Quatro parâmetros de entrada foram considerados, e as saídas analisadas foram a produção de calor e energia. Os modelos de regressão foram obtidos por meio da RSM.

- Liu e Lin (2022) aplicaram a RSM no desenvolvimento de um ânodo desoxidante introduzido numa célula a combustível microbiana (CCM ou MFC) para tratar rejeitos de isopropanol e gás, de maneira a gerar energia a partir destes resíduos.

- Roy e Samanta (2021) avaliaram um sistema de geração de energia que utiliza SOFC aplicando RSM para obter os modelos e *Desirability* para a otimização multiobjetivo.

- Roy (2020) analisou um sistema utilizando RSM e otimização multiobjetivo e também por meio de Métodos de Tomada de Decisão Multicritério (MCDM).

- Roy et al. (2020) analisaram um sistema de co-geração de energia que usa SOFC, aplicando RSM. Os modelos validados pela ANOVA representaram com alto nível de acurácia as três saídas otimizadas (eficiência exergetica, custo nivelado de energia e custo nivelado de exergia).

- Mojaver et al. (2020) avaliaram um sistema de geração de energia que utiliza SOFC, modelado utilizando método de Lagrange. Foi utilizada a RSM na otimização multiobjetivo, e também foi empregado o MCDM.

- Ziaei et al. (2020) estudaram um processo de gás natural para líquidos (GTL) que emprega PEMFC, utilizando RSM.

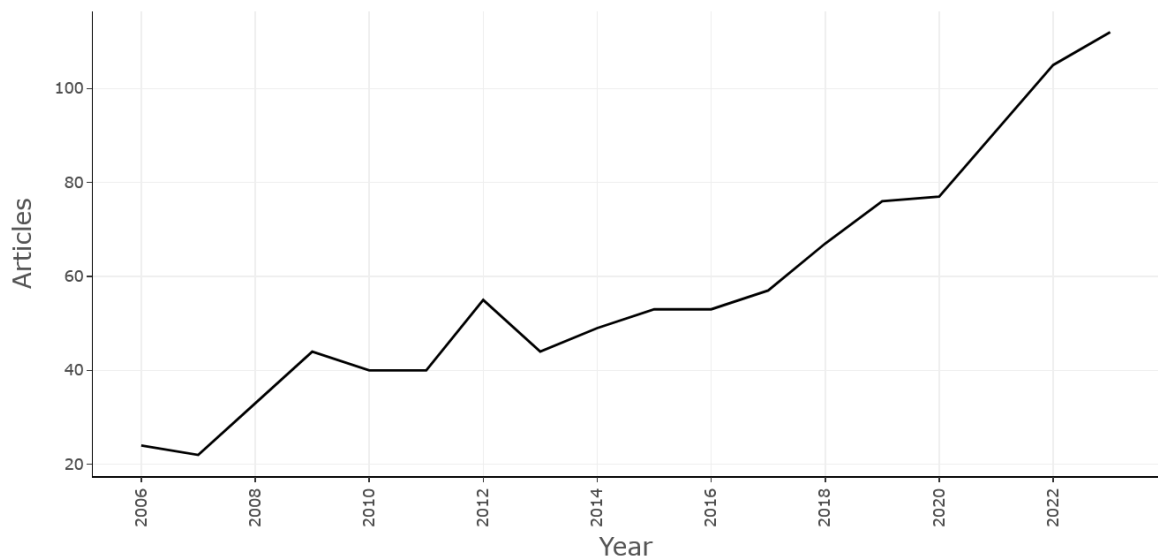
- Mojaver et al. (2019) investigaram um sistema que inclui SOFC e um gaseificador de biomassa, empregando a RSM na otimização de duas respostas considerando três parâmetros de entrada.

Os resultados encontrados abordam diversos aspectos dos temas buscados, tais como a otimização de parâmetros da membrana eletrolítica polimérica de uma célula combustível, incluindo incertezas nos parâmetros operacionais considerados no processo de otimização (Rajan et al., 2018), pesquisa cujo artigo atingiu um fator de impacto de 6,583.

Para otimizar os esforços multidisciplinares no desenvolvimento de células a combustível visando otimizar tanto o projeto e desenvolvimento da célula quanto operação e controle da mesma durante o uso, utilizando otimização de larga escala com o algoritmo *dynamic mode decomposition* (DMD), e fazendo uso de análise de sensibilidade para quantificar as incertezas da resposta considerando determinadas incertezas inseridas nos parâmetros de entrada (KIM et al., 2011), com fator de impacto JCR de 7,147.

Dando prosseguimento a esquadrihar os recursos de uma análise bibliométrica, a Figura 6 mostra a análise de publicações feitas nas bases *Scopus* e *Web of Science*, utilizando a palavra-chave “DMAIC”. Conforme mostrado na Tabela 1, foram encontrados 1.047 artigos publicados entre 2001 e 2023.

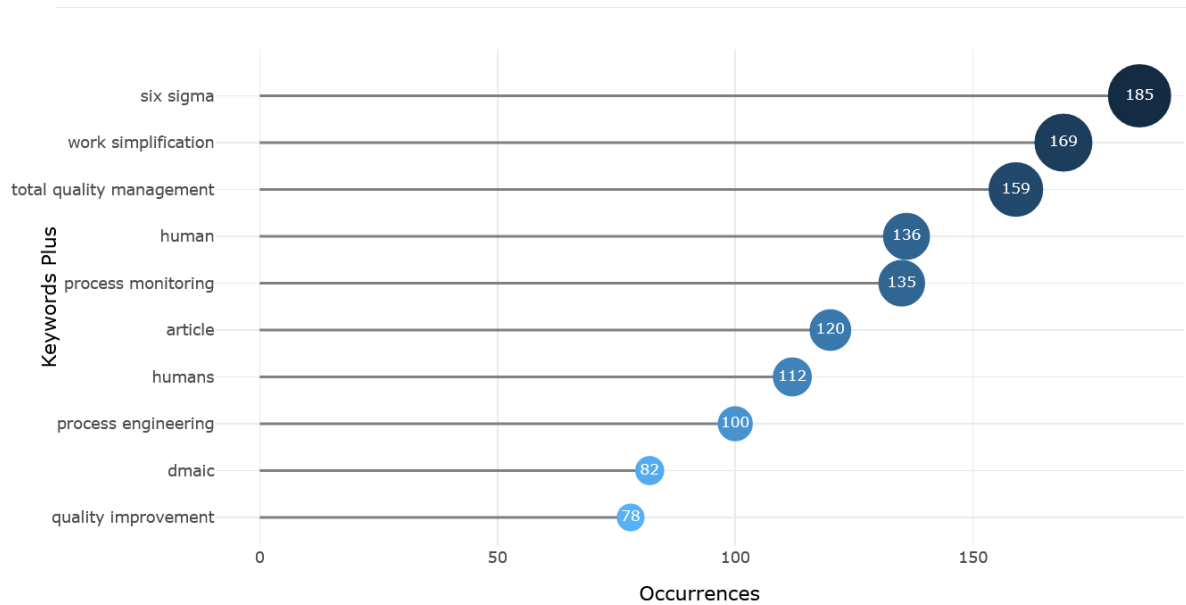
Figura 6 – Quantidade de publicações com a palavra-chave “DMAIC”



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

Analisando a Figura 6 é possível notar um crescimento significativo na quantidade de publicações a partir de 2006, indicando um aumento na demanda por essa metodologia de resolução de problemas. De maneira complementar, a Figura 7 apresenta os termos mais relevantes relacionados ao tema “DMAIC”, construídos utilizando a linguagem R.

Figura 7 – Termos mais relevantes relacionados à palavra-chave “DMAIC”



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

A partir das Figura 6, 7 e 8, é possível inferir que não existem pesquisas que relacionem o DMAIC com células a combustível, otimização multiobjetivo ou mesmo engenharia espacial. No entanto, a procura por conhecimento sobre a metodologia, implementação e aplicação em projetos Seis Sigma se destaca (SILVA et al., 2022).

Foi realizado um experimento de validação numa instituição pública de pesquisa brasileira, de maneira a testar a modelagem desenvolvida neste trabalho.

É importante ressaltar que, apesar de haver conhecimento internacional sobre o tema, trata-se de tecnologia nova dentro do mercado nacional, cujo desenvolvimento implicou propor soluções próprias e inovadoras, colaborando para desenvolver uma autonomia nacional sobre a área de células a combustível, bem como sobre a aplicação prática do DMAIC com a RSM.

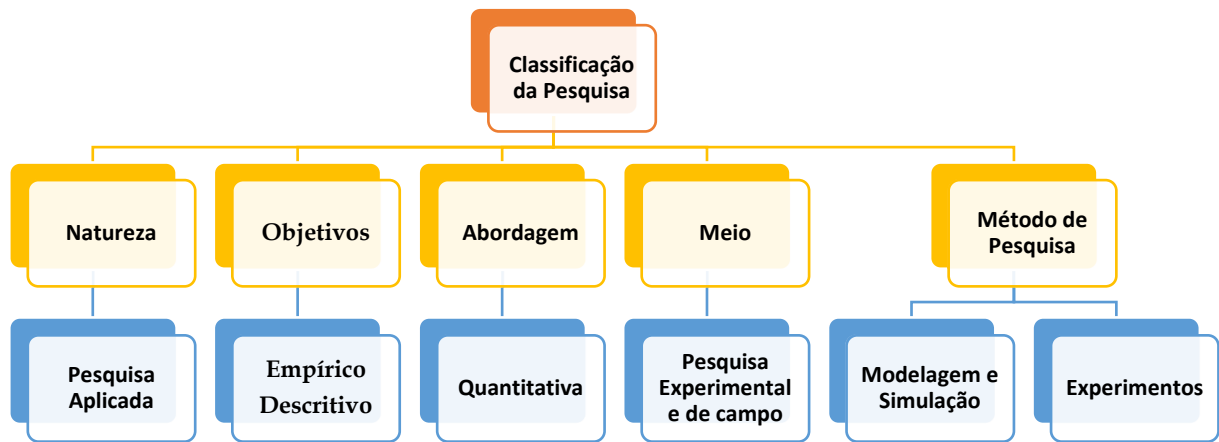
1.4 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA, MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi analisado o processo de desenvolvimento de células a combustível para aplicações espaciais. Especificamente, será analisado somente o processo referente ao desenvolvimento do suporte catalítico da MEA (*membrane electrode assembly*) de uma célula combustível, o qual é um componente estratégico da mesma.

A Metodologia Seis Sigma (DMAIC) será aplicada numa instituição de pesquisa pública (IPP), considerando o contexto do desenvolvimento de pesquisas dentro de uma gestão pública. O planejamento de experimentos será desenvolvido com a Metodologia de Superfície de Resposta, empregando o arranjo *Box-Behnken*. Serão consideradas as características críticas de saída relacionadas a aplicação de células a combustível no setor espacial. A geração das funções empíricas será por meio do OLS (*Ordinary Least Squares* – Mínimos Quadrados Ordinários). Foram utilizados os softwares: Linguagem R e MS-Excel® com o uso do algoritmo GRG (Gradiente Reduzido Generalizado).

De acordo com Bertrand & Fransoo (2002) e Miguel (2011), a classificação de pesquisa abordada nesta tese pode ser definida como sendo uma pesquisa aplicada, dada a natureza deste trabalho, apresentando objetivos empírico-descritivo. A abordagem ocorre na forma quantitativa, por meio de pesquisa experimental. Tendo por objetivo construir um modelo matemático que represente situações reais e que proponha soluções competitivas com aquelas encontradas na prática, o método de pesquisa é a modelagem e simulação (Marques et al., 2014). A Figura 9 representa a classificação da pesquisa de maneira esquematizada.

Figura 9 – Classificação da Pesquisa

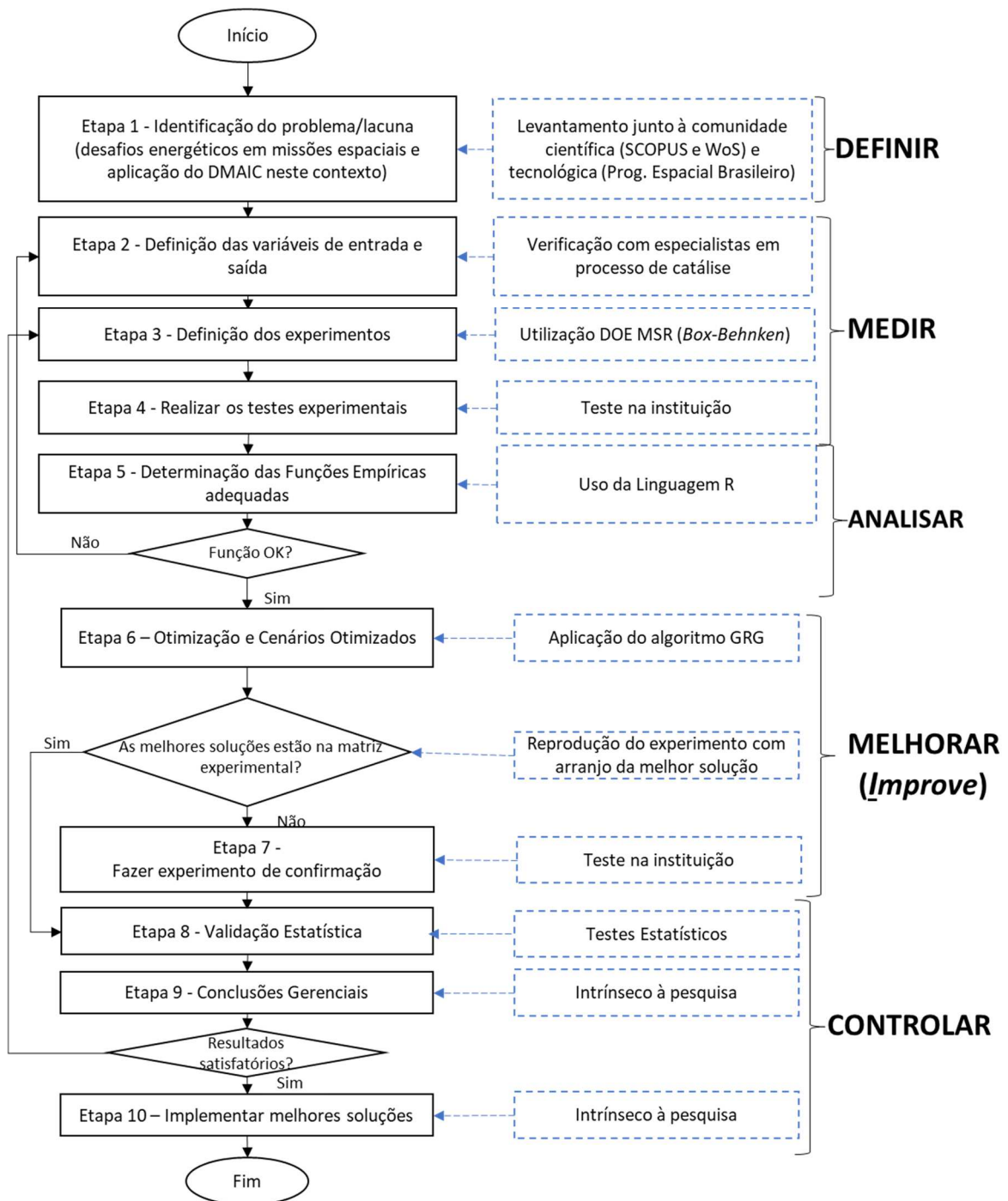


Fonte: Adaptado de Bertrand e Fransoo (2002).

Em seguida, a Figura 10 apresenta um fluxograma com as etapas para a aplicação do novo procedimento sugerido para otimizar um processo de desenvolvimento envolvendo um experimento com múltiplas respostas. O procedimento proposto abrange a utilização de técnicas de RSM, métodos de aglutinação e algoritmos de otimização com o método DMAIC (KÖKSOY; DOGANAKSOY, 2003).

A seguir, apresenta-se uma descrição detalhada da aplicação de cada etapa da estrutura híbrida proposta (ver Figura 10):

Figura 10 – Fluxograma para aplicação da abordagem proposta.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Etapa 1 – Identificar o problema: Inicialmente, procedeu-se a identificação do problema de pesquisa, isto é, da lacuna existente no conhecimento científico contemporâneo. Ainda, buscou-se encontrar tal problema que representasse também uma lacuna de conhecimento tecnológico, de maneira que o desenvolvimento deste trabalho beneficiasse tanto a comunidade científica de maneira geral, quanto a comunidade tecnológica (aplicações). Dessa forma, a

lacuna científica foi identificada por meio de levantamentos bibliográficos nas bases *Web of Science* e *Scopus*, enquanto a necessidade tecnológica foi identificada por meio de reuniões com especialistas da área de aplicação abordada (células a combustível para aplicações espaciais), que incluíram também visitas aos laboratórios da instituição em que os experimentos deste trabalho foram desenvolvidos. Os especialistas consultados foram designados pela Alta Direção da instituição para realizar o desenvolvimento de tecnologias de célula combustível para aplicações espaciais, parte do Programa Espacial Brasileiro (PEB) num ambiente de recursos restritos e tempo escasso, de onde tornou-se especialmente interessante a aplicação de técnicas de otimização para aumentar a eficiência do processo de desenvolvimento dessas tecnologias.

Etapa 2 – Definir as variáveis de entrada e saída do processo: A partir da literatura científica consultada (disponível na seção 2 deste trabalho) e da consulta a especialistas da área de catálise (um dos principais campos do conhecimento envolvidos neste processo), foi possível estabelecer quais as principais variáveis de entrada e saída do processo a serem abordadas neste trabalho. Isso é necessário para identificar o problema experimental a ser abordado pela RSM e métodos de aglutinação.

Etapa 3 – Definir os experimentos: obtenção da matriz com os valores das variáveis de resposta e as variáveis independentes associadas ao processo de manufatura. A matriz experimental deve ser codificada de acordo com a técnica RSM, adotando o modelo Box-Behnken.

Etapa 4 – Realizar os testes experimentais: devem ser realizados os testes de acordo com a matriz experimental estabelecida, para que possam ser coletados os dados do processo e os valores das respostas, em experimento realizado dentro da instituição.

Etapa 5 – Determinar as funções empíricas adequadas: Escolher as funções empíricas para representar a relação entre as entradas e saídas. Utilizar a linguagem de programação R para obter uma função empírica para cada resposta.

Etapa 6 – Otimização e Cenários otimizados: Realizar o cenário de otimização utilizando o Solver com o algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG). Apresentação das melhores soluções para os cenários. Consultar os gestores e especialistas para identificar as possíveis melhores soluções para cada cenário. Procurar identificar as melhores soluções na matriz experimental: verificar se as melhores soluções estão presentes na matriz experimental. Se a resposta for Sim – ir para a etapa 8, se a resposta for Não – ir para a etapa 7.

Etapa 7 – Realizar experimento de validação: realizar um experimento de confirmação com as possíveis melhores soluções.

Etapa 8 – Verificar se as melhores soluções estão validadas: realizar uma validação estatística do experimento de confirmação e comparar os resultados experimentais com os valores previstos para as variáveis de resposta.

Etapa 9 – Verificar se as melhores soluções satisfazem os objetivos da instituição: consultar os gestores e especialistas na tecnologia se os objetivos foram satisfeitos. Se a resposta for Sim – ir para a etapa 10, se a resposta for Não – ir para a etapa 3.

Etapa 10 – Implementar as melhores soluções para o problema estudado: recomendar aos gestores e especialistas na tecnologia que adotem os parâmetros de processo de desenvolvimento associados à melhor solução encontrada.

Os materiais utilizados foram:

1. Os dados para a realização do trabalho foram coletados entre os anos de 2021 e 2023, incluindo os experimentos de validação.
2. Foi utilizado o software MS-Excel® na coleta dos dados.
3. Foi utilizada a linguagem R a fim de encontrar e analisar os modelos matemáticos por meio da regressão, bem como a análise de resíduos, que descreverão o comportamento da MEA da célula a combustível.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho será dividido em 5 capítulos. No primeiro capítulo, será apresentada a Introdução da tese, contemplando a contextualização da pesquisa, bem como as questões de pesquisa que se impõe desse contexto. Destas, estabelecem-se os objetivos do trabalho e a delimitação do escopo do mesmo, seguidas da relevância e justificativa do tema a ser abordado. No capítulo 2, discorre-se sobre a Fundamentação Teórica que embasa este trabalho, começando por métodos de simulação e otimização aplicados no setor espacial, e contemplando Delineamento (ou Projeto) de Experimentos (DOE), Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) Metodologia Seis Sigma e DMAIC e, por fim, Células a combustível. Na terceira parte, descreve-se o problema e o experimento estudados neste trabalho. No quarto capítulo, são feitas as análises dos resultados obtidos. E, por último, o capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas como produto deste trabalho, bem como estabelece recomendações para futuras pesquisas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MÉTODOS DE SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO EM PROBLEMAS DO SETOR AEROESPACIAL

A indústria espacial abrange pesquisa, projeto, manufatura, testes, vendas, operações e manutenção de naves espaciais, veículos autônomos de sondagem, e outros aspectos de missões espaciais em geral.

As organizações envolvidas neste setor são tanto agências nacionais quanto internacionais, bem como indústrias de pequeno a grande porte, e, até o presente momento, os maiores clientes desta indústria têm sido governamentais (agências espaciais e programas espaciais nacionais, entre outros) (PALMERIO, 2016).

Neste contexto, segundo Fliege, Kaparis e Khosravi (2012), a Pesquisa Operacional (PO) vem estando presente desde o início, por meio de diversos métodos aplicados na solução de problemas inerentes à exploração espacial, como, por exemplo, sendo associada ao uso do RSM para a otimização do projeto de uma tubeira de propulsor.

Ou ainda para a otimização da manutenção da órbita geoestacionária de satélites, buscando eficiência do uso de propelentes, capacidade de aceleração controlada, incluindo também a análise de outras formas de propulsão, como a propulsão iônica. Neste caso, utilizou-se a simulação e otimização tanto para a fase de projeto do satélite quanto no planejamento de operação do mesmo (FLIEGE; KAPARIS; KHOSRAVI, 2012)

A utilização de RSM em problemas do setor espacial varia desde aplicações ao sistema espacial em questão (um satélite, por exemplo) até aquelas aplicadas à matéria-prima utilizada, como a perfuração de materiais compósitos para uso espacial, como o polímero reforçado de fibra de carbono (*Carbon Fiber Reinforced Polymer – CFRP*).

Neste problema, foi estudada a correlação dos parâmetros de processo (velocidade de corte e taxa de penetração) na força de impulso, torque, vibração e rugosidade superficial do material perfurado. Ainda neste estudo, foi possível determinar a combinação ótima de parâmetros de entrada do processo e o tipo de ferramenta de perfuração (“bit”) que produz furos de qualidade em laminados de compósito CFRP usando a otimização multiobjetivo com arranjo de Taguchi e análise TOPSIS (SHUNMUGESH & PANNEERSELVAM, 2017).

Em outro trabalho, Liao et al. (2014) utilizaram de maneira integrada RSM, arranjo de mistura D-ótimo, recozimento simulado e redes neurais de retropropagação do erro (BPNN) para analisar as variações das propriedades térmicas (condutividade térmica e coeficiente de

expansão térmica) que dependem da técnica de injeção utilizada na fabricação de compósitos de polycarbonato (PC) reforçado com fibra de vidro curta (SGF) e politetrafluoretileno (PTFE).

Foram realizadas nove corridas, usando arranjo de mistura D-ótimo utilizado com BPNN, e depois uma abordagem com algoritmo de recozimento simulado, para encontrar a proporção ótima da mistura para o processo. Posteriormente, esse resultado foi comparado com aquele obtido pela abordagem utilizando RSM. Neste caso, o resultado do experimento de confirmação mostrou que a abordagem integrada proposta foi eficiente na otimização do processo analisado.

Silvester et al. (2019) mostraram a aplicação de DOE na sinterização, caracterização e testes de catalisadores de sílica e alumina, do tipo que é utilizado para propulsão espacial monopropelente, onde se usa a hidrazina. Os fatores analisados foram cinco: tipos de precursor (nitrato de cobre ou níquel), quantidade do precursor, natureza do suporte do catalisador (SiO_2 ou Al_2O_3), temperatura da redução e razão molar $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}$.

Na tecnologia espacial no Brasil, Silva et al. (2019c) aplicaram otimização no desenvolvimento do projeto térmico das baterias do satélite Amazônia 1. Ao invés dos radiadores espaciais tradicionais, o trabalho explorou o uso de absorção do calor por aletas. Com isso, os resultados mostraram que existem várias configurações viáveis em relação à definição do material de revestimento, o consumo de energia do aquecedor e a massa adicional, e a escolha da configuração apropriada do radiador deve ser avaliada com base no impacto no sistema como um todo.

Uma vez que, por exemplo, problemas térmicos em satélites envolvem, pelo menos dois cenários (quente e frio), a solução usual acaba por ser um *trade-off* entre parâmetros de projeto, onde percebe-se que se trata de um problema multiobjetivo, conforme constatado por Muraoka et al. (2006). Estes autores trabalharam a otimização com os objetivos de minimizar o consumo de energia do aquecedor e a temperatura dos equipamentos do satélite, e a solução foi obtida transformando as duas funções objetivo em uma só usando pesos, ou seja, por meio da Programação por Compromisso.

Quanto à utilização de Otimização via Simulação de Monte Carlo (OvSMC) na área espacial, Zhang et al. (2015) trabalharam com a melhoria de microestruturas de células a combustível de óxidos sólidos (*solid oxide fuel cell* – SOFC), visando o desempenho eletroquímico e a estabilidade da célula. Mais especificamente, os autores focaram no mecanismo de deterioração térmica de eletrodos infiltrados utilizando uma Simulação de Monte Carlo Cinético.

Fatores chave da geometria foram considerados pelos autores, tais como tamanho da partícula infiltrada, extensão do contorno de 3 fases ativo, superfície ativa do infiltrado e fator

de tortuosidade da rede infiltrada. Constatou-se que a otimização da temperatura é um fator-chave para o desempenho do eletrodo assim como para sua estabilidade. E que a molhabilidade e carregamento da infiltração são decisivas na manutenção da estabilidade do eletrodo da célula combustível (ZHANG et al., 2015).

2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Segundo Hoogers (2003), célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que continuamente converte energia química em energia elétrica (e energia térmica), enquanto durar o suprimento de combustível e oxidante. Pode ser definida também como um aparato que transforma energia para gerar eletricidade continuamente suprindo oxigênio para o ânodo e hidrogênio para o cátodo (SADEGHI et al., 2022). As células a combustível geram eletricidade e calor por meio de reações eletroquímicas as quais seguem o ciclo reverso da reação de eletrólise da água. Isso acontece entre o oxigênio e o hidrogênio, o que resulta na formação de água.

Apesar de se comportarem de maneira similar a baterias (mesmo processo eletroquímico de geração de energia) e motores (trabalham consumindo combustível), as similaridades param por aí. As células a combustível dispensam a necessidade de recarga, operam silenciosamente e eficientemente e, se o combustível utilizado for o hidrogênio, produz apenas energia e água potável, podendo ser chamado de mecanismo de emissão zero (HOOGERS, 2003).

Existe uma ampla gama de tipos de células a combustível, mas todas elas seguem os mesmos princípios básicos de operação. A diferença principal entre elas está nas características químicas do eletrólito (LINARDI, 2010). A Equação (1) mostra o princípio clássico de operação de uma célula a combustível, baseado na primeira demonstração de uma célula a combustível a hidrogênio, realizada por William Grove em 1839.

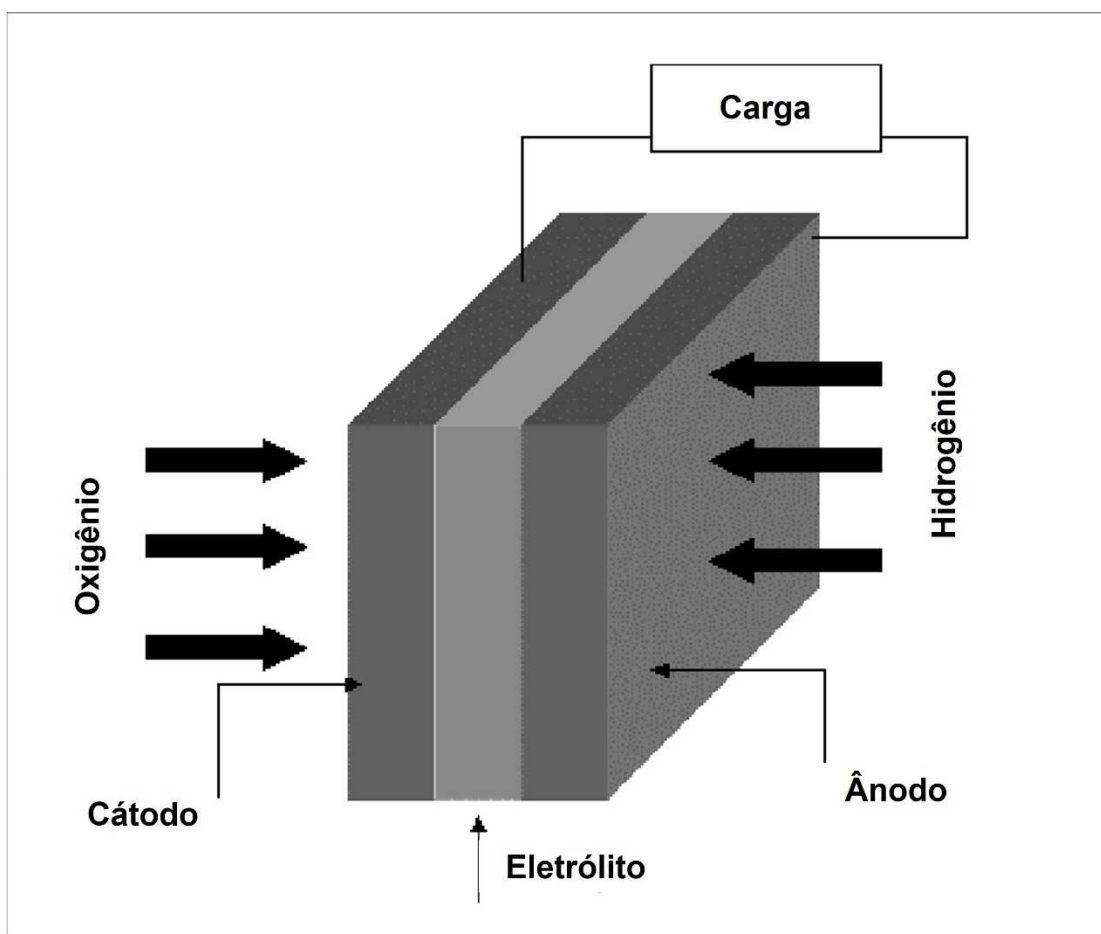


Neste experimento em 1839, foram utilizados eletrodos de platina e ácido sulfúrico como eletrólito, tendo hidrogênio e oxigênio como reagentes. Apesar do princípio básico do funcionamento de uma célula a combustível ter sido demonstrado, a corrente produzida foi muito pequena (LARMINIE & DICKS, 2002). Isso se deveu a:

- pequena área de contato entre o gás, o eletrodo e o eletrólito;
- grande distância entre os eletrodos (o eletrólito resiste ao fluxo da corrente elétrica).

De maneira a superar estes problemas, os eletrodos atualmente são feitos no formato plano, com uma fina camada de eletrólito, conforme Figura 11.

Figura 11 – Esquema básico do eletrodo (cátodo-eletrólito-ânodo) de uma célula a combustível.



Fonte: Adaptado de Larminie e Dicks (2002).

É possível observar que a estrutura do eletrodo é porosa, para que permita que tanto o eletrólito de um lado e o gás do outro lado possam penetrá-lo (LARMINIE; DICKS, 2002).

A reação entre oxigênio e hidrogênio para gerar eletricidade difere de acordo com o tipo de célula a combustível. Numa célula com eletrólitos ácidos, elétrons e prótons (H^+) são liberados na ionização do gás de hidrogênio no eletrodo ânodo, numa reação que libera energia. Os elétrons gerados passam por um circuito elétrico e são transportados para o cátodo enquanto

prótons são transportados via eletrólitos. Simultaneamente, do lado do cátodo, é formada água como resultado da reação entre elétrons do eletrodo, prótons do eletrólito e oxigênio (LINARDI, 2010). As reações que ocorrem entre o ânodo e o cátodo são mostradas nas Equações (2) e (3).



Convém deixar claro que para que estas reações ocorram continuamente, os elétrons produzidos pelo ânodo devem passar por meio de um circuito elétrico até o cátodo. Ainda, os íons H^+ livres devem passar pelo eletrólito. Assim, eletrólitos ácidos e certos polímeros que contêm íons H^+ livres são mais apropriados e eficientes para a entrega de prótons uma vez que elas permitem a passagem de íons H^+ . Estes materiais são comumente chamados de membranas de troca de prótons, já que íons H^+ são também prótons (LARMINIE; DICKS, 2002).

A energia liberada na reação não é ilimitada, estando sujeita a problemas clássicos da geração de energia, como a energia de ativação necessária para fazer o sistema gerar energia. Se a probabilidade de a molécula ter bastante energia é baixa, a reação ocorrerá lentamente. Exceto em altas temperaturas, é este o caso das reações que ocorrem numa célula a combustível (HOOGERS, 2003; LARMINIE; DICKS, 2002). De maneira a lidar com esta dificuldade, existem três principais soluções a serem citadas:

- o uso de catalisadores,
- aumentar a temperatura de trabalho,
- aumentar a área do eletrodo.

As duas primeiras soluções podem ser aplicadas em qualquer reação química. No entanto, a terceira é uma solução específica para células a combustível e é muito importante. Numa reação, são necessários o combustível e íons do eletrólito, bem como energia de ativação. Dessa forma, a reação do combustível com os íons deverá ocorrer na superfície do eletrodo, tendo que os elétrons produzidos devem ser removidos.

Pode-se notar então que a taxa desta produção de energia está associada proporcionalmente a área do eletrodo. Esta característica é tão importante que o desempenho de células a combustível é geralmente mensurado em “corrente (em amperes) por centímetro quadrado” (A/cm^2) (HOOGERS, 2003; LARMINIE; DICKS, 2002).

A área (ou superfície) considerada para este caso leva em conta o fato de o eletrodo ser altamente poroso, aumentando dessa forma a chamada área (ou superfície) específica do material. Os eletrodos de células a combustível têm hoje uma microestrutura que permite que a superfície específica seja centenas ou até milhares de vezes a área “normal” (comprimento x largura) do plano. A importância da superfície também é importante para a incorporação de catalisadores (quanto maior a superfície específica, maior a quantidade de catalisador que pode ser aplicada) (LARMINIE; DICKS, 2002).

Linardi (2010) define que uma célula a combustível é composta por 4 partes: ânodo, cátodo, eletrólito e circuito externo. No ânodo, o hidrogênio é oxidado em prótons e elétrons, enquanto o cátodo de oxigênio é reduzido em íons de óxido e reage para formar água.

Dependendo do eletrólito, tanto os prótons quanto os íons de óxido são transportados por meio de um eletrólito isolante de elétrons condutor de íons enquanto elétrons viajam por um circuito externo para entregar energia elétrica. Entretanto, as células a combustível produzem apenas uma pequena quantidade de corrente elétrica devido à área de contato reduzida entre eletrodos, eletrólitos e os gases.

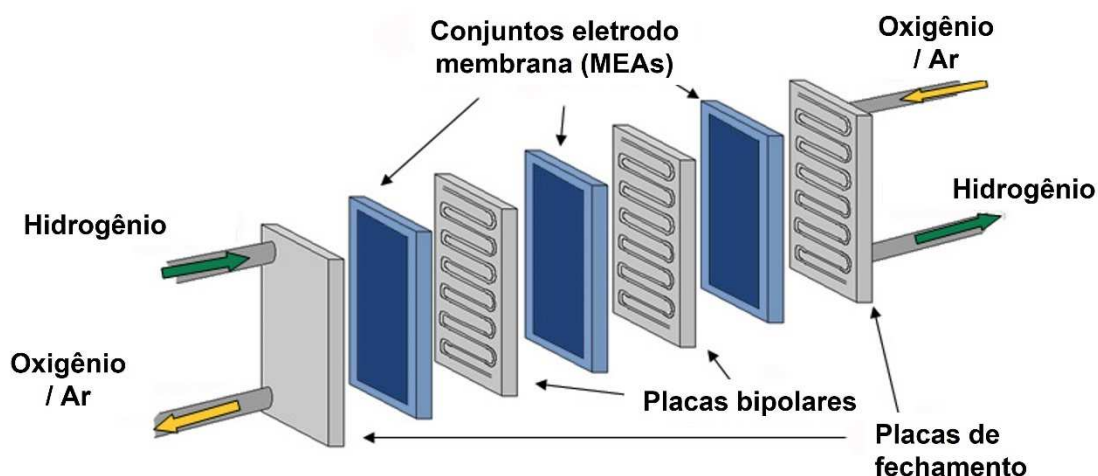
Outro problema que deve ser considerado é a distância entre os eletrodos. Para melhorar a eficiência dos eletrodos e maximizar a área de contato, uma fina camada de eletrólito com eletrodos porosos planos é utilizada para facilitar a penetração dos eletrólitos e dos gases (LINARDI, 2010).

Entre os diversos tipos de células a combustível, existe um tipo chamado célula a combustível com membrana de troca de prótons, ou PEMFC (de *proton exchange membrane fuel cell*), também chamada de célula a combustível com polímero sólido, ou SPFC (de *solid polymer fuel cell*).

Este conceito de célula foi originalmente desenvolvido pela General Electric (GE) para uso da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) nas primeiras missões tripuladas. O eletrólito neste caso é um polímero condutor de íons, no qual em cada lado é anexado um eletrodo poroso catalisado.

A montagem ânodo-eletrólito-cátodo é considerada então um só item, muito fino, e que por sua vez é chamado de conjunto eletrodo membrana, ou MEA (*membrane electrode assembly*) (HOOGERS, 2003; LARMINIE; DICKS, 2002). Numa célula a combustível, os MEAs são conectados em série, geralmente usando placas bipolares, conforme Figura 12.

Figura 12 – MEAs conectados por placas bipolares.



Fonte: Adaptado de Larminie e Dicks (2002).

Para uma célula PEMFC, a sistemática de funcionamento é essencialmente a mesma do experimento original de Grove, ou seja, de uma célula a combustível com eletrólito ácido, liberando íons H^+ ou prótons. Este polímero eletrólito trabalha em baixas temperaturas, o que significa que pode ser acionada rapidamente.

Graças a fineza do MEA, pode-se ainda montar células a combustível mais compactas. Não existe risco de vazamento de fluidos corrosivos e a célula pode ser usada em qualquer posição. Tudo isso torna a tecnologia da célula PEMFC particularmente interessante para uso em veículos e aplicações portáteis.

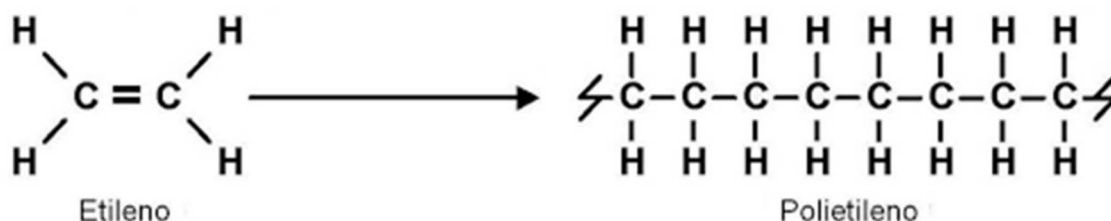
Desde 1967 uma membrana polimérica chamada Nafion (marca registrada da Dupont) se tornou praticamente um padrão para as células PEMFC, sendo bastante utilizada até os dias de hoje (LARMINIE; DICKS, 2002).

Ainda segundo Larminie e Dicks (2002), são dois os aspectos mais importantes das PEMFC:

- o eletrólito utilizado;
- a estrutura do eletrodo e catalisador.

O funcionamento de uma membrana eletrolítica polimérica (ou membrana de troca de prótons) varia de acordo com o fabricante. Um dos fatores comuns, no entanto, é o uso de fluoropolímeros sulfonados, geralmente fluoretileno, como é o caso do Nafion. A estrutura básica do material eletrólito é o polietileno, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Estrutura do polietileno.

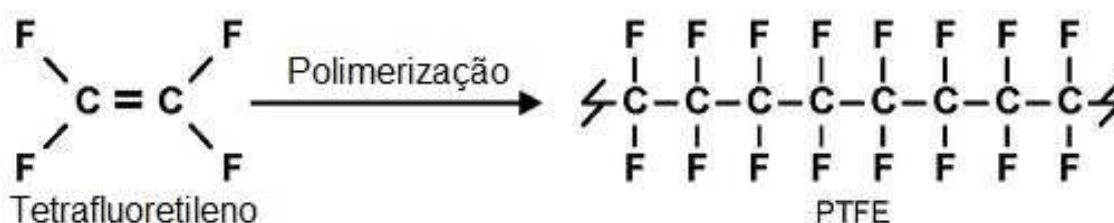


Fonte: Adaptado de Larminie e Dicks (2002).

O que ocorre é que este polímero básico é alterado substituindo o hidrogênio por flúor, num processo que se chama perfluorinação. Este polímero modificado se torna politetrafluoretileno (PTFE) conforme mostrado na Figura 14, sendo também conhecido como Teflon, e é um material importante no desenvolvimento de células a combustível.

A ligação forte entre o flúor e o carbono a tornam resistente a ataques químicos, além de durável. Outra característica importante é que este material é extremamente hidrofóbico, então o mesmo é utilizado em eletrodos de células a combustível para retirar o subproduto água para fora do eletrodo, prevenindo excesso de água na célula. Funciona da mesma maneira em células a combustível ácidas e alcalinas, inclusive PEMFC (LARMINIE; DICKS, 2002).

Figura 14 – Estrutura do PTFE.



Fonte: Adaptado de Larminie e Dicks (2002).

No entanto, ainda falta um passo no processo para obtenção do eletrólito. O polímero PTFE ainda tem que ser sulfonado, ou seja, uma cadeia de ácido sulfônico HSO_3 tem que ser adicionada. A sulfonação é um processo comum na indústria química, porém seu detalhamento é protegido.

Kiefer et al. (1999) estuda um método de sulfonação no qual o grupo HSO_3 é ionicamente ligado, de forma que o final da cadeia seja um íon SO_3^- . A estrutura resultante é chamada ionômero. Com a presença de íons H^+ e SO_3^- temos uma ligação mútua forte entre os íons positivos e negativos de cada molécula. Ainda, uma das características do ácido sulfônico é ser altamente hidrofílico (atrai água), ou seja, cria-se áreas hidrofílicas numa substância

hidrofóbica. Nessas regiões hidratadas, os íons H^+ movem-se mais livremente, uma vez que nelas são menos atraídos pelos íons SO_3^- , num meio ácido diluído.

Dessa forma, segundo Larminie e Dicks (2002), as principais características da membrana de Nafion e de outros ionômeros fluorssulfonados são:

- altamente resistentes quimicamente;
- bastante resistência mecânica, permitindo que sejam fabricados na forma de filmes muito finos, menores que $50\ \mu m$;
- são ácidos;
- podem absorver grande quantidade de água;
- se forem bem hidratados, então íons H^+ podem se mover livremente por meio do material – eles são bons condutores de prótons.

Um MEA nada mais é do que um eletrodo de difusão gasosa (EDG) associado a um eletrólito, que no caso é uma membrana uma camada eletrolítica (LINARDI, 2010). O eletrodo utilizado geralmente é composto por um suporte catalítico (como o Xerogel) e um catalisador (como o paládio) depositado sobre este suporte.

Até o presente, a maior eficiência atingida é obtida utilizando-se platina, paládio ou ligas de platina como catalisadores. Quanto ao suporte catalítico, entre os materiais carbonosos, xerogel de carbono – CX (*carbon xerogel*) possui excelentes propriedades como alto grau de porosidade, grande superfície específica, área porosa controlável e alta condutividade. Os xerogéis de carbono são materiais nanoestruturados obtidos da carbonização de géis orgânicos. Tais xerogéis têm sido relatados como materiais de eletrodo para capacitores e suportes de eletrocatalisador devido às suas estruturas controláveis, altas condutividades eletrônicas, boas propriedades anticorrosivas, preparações fáceis e baixos custos (JIN et al., 2011).

O xerogel de carbono (CX), é um suporte de carbono com morfologia tridimensional que possui qualidades excepcionais como um alto grau de porosidade, uma grande área superficial, tamanho de poro controlável e alta condutividade. Devido à sua área superficial e porosidade ajustáveis dependendo das circunstâncias de síntese, o gel de carbono encontrou recentemente aplicações em diversos campos, como armazenamento de energia e catálise. Até agora, a maioria das preparações de géis de carbono foi realizada em meio básico usando carbonato de sódio como catalisador de polimerização. O gel de carbono também oferece a oportunidade de ser dopado com metais para promover sua atividade (MANSY; KHEDR; ABDELWAHAB, 2024).

A espectroscopia Raman e a análise de área superficial específica pelo método BET (análise por adsorção de nitrogênio) costumam ser utilizados na caracterização destes materiais (ABDELRAZEK et al., 2022).

Uma PEMFC é uma solução promissora para a geração de energia em transportes e aplicações estacionárias. Seu princípio básico de funcionamento é a oxidação do hidrogênio (no ânodo) e redução do oxigênio (no cátodo) enquanto um MEA permite o transporte da carga elétrica de um para o outro.

Para aumentar a cinética da reação, camadas de catalisadores são utilizadas. Estes catalisadores são materiais compósitos suportados em carbono poroso. Na maioria dos métodos de preparação, catalisadores tais como nanopartículas de platina são sintetizados ou depositados sobre um suporte de carbono poroso. Exemplo de suporte de carbono é o *carbon black*, especialmente o Vulcan® XC-72 da Cabot (DESCHAMPS et al., 2020). Estes autores utilizaram como suporte em seu trabalho o xerogel de carbono, que é um material composto de nódulos amórficos de carbono com pequenos domínios grafíticos. Estes nódulos são ligados uns aos outros por ligações covalentes entre átomos de carbono, de tal maneira que foram monólitos porosos com boa resistência mecânica. Durante a síntese do xerogel, o nível de pH influencia no tamanho de poro no xerogel de carbono final (DESCHAMPS et al., 2020).

Com uma estrutura tridimensional controlável, grande superfície específica e boa condutividade elétrica, o xerogel de carbono tem sido bastante explorado como material capacitor, material armazenador de hidrogênio e suporte para catalisadores.

A superfície específica e a distribuição dos tamanhos de poros podem ser caracterizadas por meio da análise por adsorção de nitrogênio e cálculo pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), determinando o volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra, sendo o gás inerte geralmente utilizado o nitrogênio (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; JIN et al., 2016).

Liu et al. (2014) realizaram um estudo para melhorar a reação redutora de oxigênio (ORR – *oxygen reduction reaction*) utilizando deposição de sais de metais, alterando as propriedades estruturais e a ORR do xerogel.

Para caracterizar a estrutura cristalina dos catalisadores, particularmente as formas dos cristais e as estruturas ordenadas e desordenadas, os autores utilizaram a espectroscopia Raman para caracterizar a estrutura do xerogel com a deposição destes sais metálicos. Neste estudo, várias amostras de xerogel de carbono formado a partir de resorcinol-formaldeído são dopados com diferentes metais, o que promoveu a formação de mais microporos e mesoporos.

A análise Raman e XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*, ou espectroscopia de fotoelétrons de raios-X) revelaram que ferro, cobalto e níquel podem melhorar o conteúdo de piridínio-N e o ferro pode aumentar a formação de estruturas de grafeno. Assim, os resultados demonstraram que o metal tem um grande impacto tanto na atividade de ORR quanto nas propriedades físicas do catalisador resultante, e o catalisador dopado com ferro apresentou excelente atividade de ORR.

No trabalho de Sadegui et al. (2022), foi utilizada a Simulação Monte Carlo para analisar as incertezas em veículos elétricos e o seu impacto no planejamento de uma rede elétrica otimizada para atender as demandas do futuro referentes a esta nova forma de energia renovável.

Salehi e Gholaminezhad (2018) usam uma abordagem por modelagem multiobjetivo para modelar o comportamento de célula a combustível baseados em dados experimentais. A temperatura, intensidade da corrente e a composição do combustível foram os parâmetros de entrada, e a voltagem do sistema o parâmetro de saída. A Simulação Monte Carlo foi usada para análise da sensibilidade e otimização, para obter o modelo ótimo. Os resultados obtidos mostraram que na célula a combustível em funcionamento, a densidade de potência aumenta proporcionalmente ao aumento da temperatura.

A análise do efeito da composição do combustível mostrou que o decréscimo da quantidade de CO e H₂ aumenta o grau de polarização (sobrepotência) da célula. Ainda, o grau de polarização para oxidação do CO foi o maior. Finalmente, foi possível encontrar a solução ótima, atingindo grau de polarização de 0,35, ocorreu na temperatura de 762 °C e frações molares de 0,29, 0,25 e 0,14 para H₂, H₂O e CO, respectivamente (SALEHI; GHOLAMINEZHAD, 2018).

2.3 FRAMEWORK DO MÉTODO DMAIC E A ABORDAGEM SEIS SIGMA

Existe no mundo uma necessidade crescente de ajustar estratégias de gerenciamento e melhorar continuamente o desempenho das organizações, focando em reduzir a variabilidade e o desperdício, os quais não agregam valor, enquanto aumentam a fluidez dos processos. De maneira a alcançar tal progresso, muitas organizações têm apostado na melhoria contínua (NUNES, 2015). Assim, as ferramentas mais populares para estratégias de melhoria contínua nos setores industrial e de serviços são o *Lean* e o Seis Sigma (CITYBABU; YAMINI, 2023).

A abordagem Seis Sigma (ou *Six Sigma*, em inglês) foi desenvolvida pela Motorola para melhorar a produtividade e a qualidade do produto nas organizações por meio da redução da variabilidade do processo, e é definida tanto como métrica quanto como metodologia. Uma das prioridades da abordagem Seis Sigma é o foco no cliente e, portanto, as melhorias a serem implementadas são determinadas pelo impacto na satisfação do cliente e valor agregado (GLEESON et al., 2019).

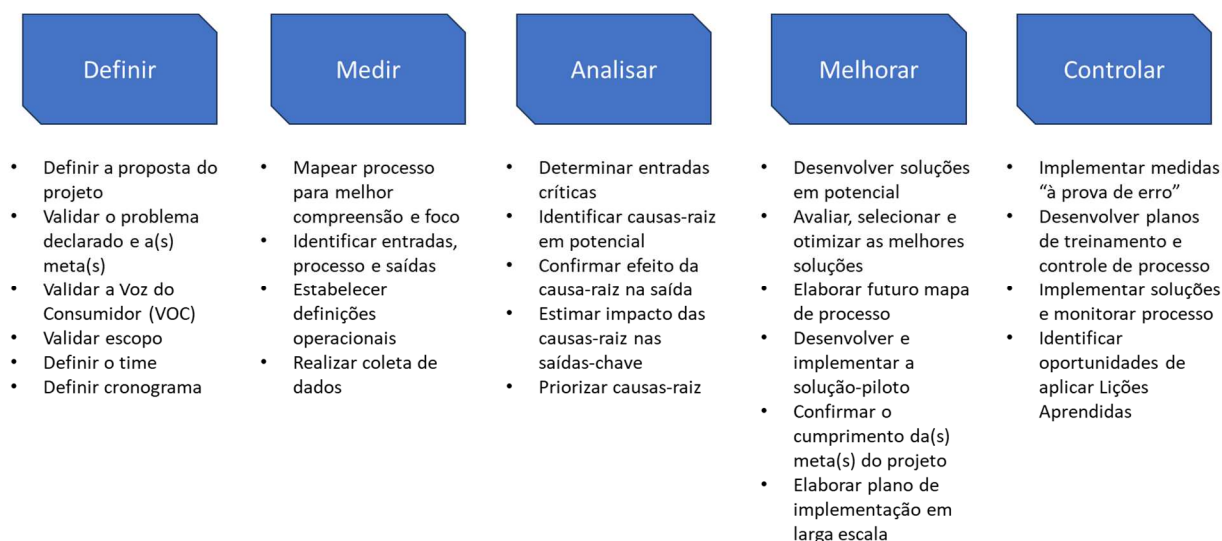
O Seis Sigma também é considerado um método organizado e sistemático para a melhoria de processos e o desenvolvimento de produtos e serviços, baseado em técnicas estatísticas e científicas, tendo por objetivo a redução de defeitos (LINDERMAN et al., 2003). (RAISINGHANI et al., 2005) definem o Seis Sigma como uma maneira de medir a probabilidade associada à produção ou desenvolvimento de produtos ou serviços sem defeito.

Em condições normais, o Seis Sigma representa uma taxa de falhas de aproximadamente 2 partes por bilhão (PPB), entretanto, considerando uma variação, a longo prazo, de 1,5 sigma, um processo irá produzir aproximadamente 3,4 partes por milhão (PPM), o que é equivalente a 4,5 sigma de distância da média para o limite de especificação mais próximo. O Seis Sigma envolve o uso de ferramentas estatísticas dentro de uma estrutura metodológica rígida visando o conhecimento necessário para que se possa conseguir produtos e serviços melhores, confeccionados mais rapidamente e com menor custo do que o concorrente (CHAKRAVORTY, 2009).

Um dos componentes da abordagem Seis Sigma é o framework do método DMAIC (*Define, Measure, Analyse, I, Control*). O ciclo DMAIC usa uma metodologia padronizada, com cinco passos claros a seguir, para solução de problemas e melhoria de processos (VICENTE; GODINA; TERESA GABRIEL, 2024).

Estas cinco fases levam o time envolvido a ir logicamente da definição de um problema até a implementação de soluções que atacam a sua causa-raiz, e em seguida estabelecer as melhores práticas para garantir que as mudanças adotadas e os novos patamares de qualidade alcançados permaneçam em vigor. Assim, o framework DMAIC é uma poderosa ferramenta que auxilia na busca por soluções permanentes para problemas de difícil solução. Seu framework básico funciona bem em uma grande variedade de situações (GEORGE et al., 2005). A Figura 15 mostra uma visão geral do que está envolvido em cada uma destas etapas.

Figura 15 – Visão Geral das Etapas do framework DMAIC.



Fonte: Adaptado de George et al. (2005).

As fases do DMAIC são descritas por Andersson et al. (2014) e Bañuelas e Antony (2004) da seguinte forma:

- **Definição (D):** identificar o processo ou o produto que precisa ser melhorado, encontrar as pessoas mais capazes para participar do projeto, definir clientes e *stakeholders*, descobrir suas necessidades e expectativas, criar um mapa de processos, configurar uma estratégia de comunicação, criar um plano de recursos, realizar uma análise de risco para o projeto e, finalmente, construir um gráfico de projeto. Deseja-se definir o processo a ser estudado e o que é, exatamente, um produto ou serviço não conforme para o cliente. Deve-se garantir que o que está sendo tratado realmente está em linha com as expectativas do cliente. Uma das ferramentas mais adequadas a serem utilizadas é o *Supplier, Input, Process, Output e Customer* (SIPOC), que tem como objetivo a identificação das fronteiras do projeto, isto é, quais são os fornecedores e clientes do processo em estudo, e quais as principais “entradas” a serem processadas e a relação das características mais críticas aos clientes quanto às “saídas” geradas;

- **Medição (M):** identificar as possíveis causas-raiz, estabelecer o efeito que elas têm sobre o processo e como eles devem ser medidos, investigar a capacidade do sistema de medição e identificar parceiros adequados de benchmarking. O principal objetivo é garantir que a forma como o problema está sendo medido é a mais adequada. Antes de trabalhar na análise e melhoria, deve-se ter a figura exata do tamanho do problema a ser tratado. Nesta fase é adequado desenhar o processo (e os subprocessos, se houver) envolvidos com o projeto,

definindo as entradas e saídas. Estabelecer as relações $Y = f(X)$. Também é nesta fase que será realizada a coleta de dados do processo;

- **Análise (A):** analisar as causas profundas e os fatores que precisam ser melhorados e encontrar as áreas que precisam ser estudadas. Propõe-se a obtenção da relação dos parâmetros de processo que realmente têm impacto no produto ou serviço, com relação às características críticas definidas pelo cliente. Nesta fase faz-se uso de ferramentas da qualidade e ferramentas estatísticas;

- **Melhoria (I):** conceber a solução mais eficaz e eficiente, executar análise de custos e de riscos, construir um plano de alocação e implementação de recursos, e tornar o processo robusto. Nesta fase destaca-se a importância da tomada de ações corretivas de acordo com a validação do que realmente precisa sofrer atuação no processo, visando a satisfação do cliente. Esta é a fase em que a equipe deve fazer as melhorias no processo existente. Os dados estatísticos devem ser traduzidos em dados de processo, e a equipe deve modificar tecnicamente os elementos do processo, atuando sobre as causas-raiz;

- **Controle (C):** determinar se a solução escolhida foi bem-sucedida e permanente, validar o resultado quanto aos objetivos, transferir responsabilidade de volta para o dono do processo (com um plano documentado) e compartilhar aprendizagem e melhores práticas. Aqui o objetivo é garantir que as melhorias estabelecidas serão mantidas. (ANDERSSON et al., 2014; BAÑUELAS; ANTONY, 2004).

2.4 DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS

2.4.1 Conceitos fundamentais

O Delineamento de Experimentos (*Design of Experiments* – DOE), também conhecido como projeto (ou planejamento) de experimentos, é uma ferramenta útil para investigar diferentes variáveis operacionais em um número reduzido de experimentos (MORENO-VILET et al., 2014).

Para Haridy, Gouda e Wu (2011), trata-se de um método estruturado e organizado, utilizado para determinar o relacionamento de diversos fatores de entrada e saída do processo, considerando a definição de conjunto de experimentos onde todos os fatores relevantes são variados sistematicamente.

Nestes casos, segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), é possível abordar o problema como um sistema que atua como uma função desconhecida (motivo pelo qual precisa-se de experimentos), sujeita a variáveis de entrada, chamadas de fatores F_k , e variáveis de saída, às quais serão chamadas de respostas R_j , conforme mostra a Figura 16. O objetivo dos experimentos será descobrir essa função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela.

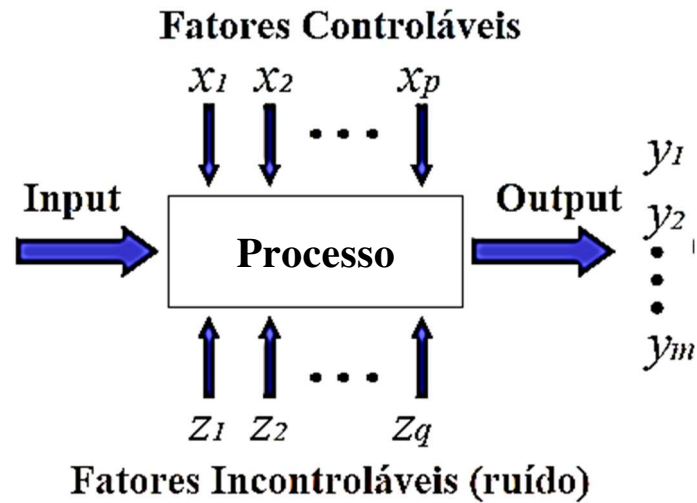
Figura 16 – Abordagem do problema como um sistema.



Fonte: Adaptado de Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007).

Ainda, conforme Montgomery (2012), tem-se que considerar também a participação de variáveis não controladas inerentes ao sistema que está em análise. Disso tem-se uma representação gráfica mais completa na Figura 17, na qual o *input* é a entrada vinda de um estágio/processo anterior, *outputs* (representados por y) são as saídas do processo em análise, x são os fatores controláveis (variáveis de entrada) e z são os ruídos inerentes ao processo, ou seja, os fatores que não podem ser controlados.

Figura 17 – Fatores que influenciam o sistema



Fonte: Montgomery (2012).

Uma abordagem sistemática sobre o problema é uma grande contribuição para sua solução. Para Montgomery (2012), uma sistemática para avaliar a magnitude de várias fontes de variação que influenciam um processo deve ser iniciada pela identificação e seleção dos fatores que possam contribuir para esta variação, por meio da opinião de especialistas no processo, e usando técnicas como *brainstorming* e diagramas de causa-efeito.

Depois disso, seleciona-se um modelo que inclua os fatores escolhidos e planeja-se experimentos adequados (eficientes) para estimar seus efeitos (desde que o estudo em questão seja viável).

Montgomery (2012) ainda ressalta que experimentos exploratórios devem ser realizados ou dados históricos obtidos para que se possa avaliar o número de níveis adotados para cada fator.

É importante e desejável a aleatorização do experimento de modo a garantir que a variação incontrolável venha a ser diluída no arranjo proposto, diminuindo a possibilidade de má interpretação de resultados. Para assegurar o sucesso do estudo, é necessário realizar os experimentos conforme o planejado, detectar, documentar e analisar as anormalidades que ocorrerem durante a condução dos experimentos.

Depois que os experimentos forem realizados, deve-se estimar os efeitos dos fatores incluídos no modelo utilizando métodos estatísticos adequados. Por fim, interpretar e discutir os resultados e propor melhorias.

Na fase da execução dos experimentos, Montgomery (2012) explica que são diversas as maneiras de combiná-los, uma vez que todos os fatores podem ser alterados simultaneamente.

A ordem-padrão empregada nos arranjos DOE geram condições experimentais balanceadas e ortogonais, de tal maneira que os fatores em análise sejam testados uniformemente em cada um de seus níveis.

Dentre estes arranjos, o mais comum é o fatorial completo, em que o número de experimentos é igual ao número de níveis experimentais elevados ao número de fatores. Para fatoriais em dois níveis, a quantidade de experimentos (N) para se avaliar os k fatores é dada por $N = 2^k$.

Estes arranjos fatoriais completos podem ser gerados para qualquer quantidade de fatores e os níveis de cada fator se alteram nas colunas segundo uma mesma ordem tal que para a primeira coluna, os níveis se alteram a cada experimento (2^0); para a segunda coluna, os níveis se alteram a cada 2^1 ; para a terceira coluna, a cada 2^2 e assim por diante. Este ciclo se repete para tantas colunas quanto forem os k fatores, até a k -ésima coluna.

Fatoriais Completos cobrem todo o espaço experimental; porém, enquanto o número de fatores cresce linearmente, o número de experimentos cresce exponencialmente. Assim sendo, uma quantidade muito grande de fatores pode tornar um processo de experimentação inviável (MONTGOMERY, 2012).

Porém, segundo Montgomery & Runger (2021), é possível negligenciar interações, caso haja pouco interesse nas mesmas. Um menor número de experimentos seria o suficiente para avaliar somente os efeitos principais ou as interações de baixa ordem. Dessa maneira, é assumida a hipótese de esparsidade dos efeitos, segundo a qual frações do experimento completo podem ser suficientes para detectar a presença de fatores influentes.

Uma meia-fração de um experimento 2^k , por exemplo, contém 2^{k-1} experimentos. De maneira a compor este arranjo, é construído um fatorial completo 2^{k-1} , em que se iguala a coluna representativa do fator remanescente com os fatores que fazem parte do fatorial completo 2^{k-1} (BOX; WILSON, 1951). Sendo assim, para três fatores originais A, B e C, seleciona-se A e B para compor um fatorial completo e considera-se $C = AB$.

Esta relação é denominada gerador de confundimento (OLIVEIRA et al., 2011). Estes fatoriais fracionados utilizam-se de uma identidade entre os fatores, de tal modo que não seja mais possível estimar-se o efeito do fator isoladamente, mas somente da combinação linear formada.

Montgomery (2012) explica ainda que além dos experimentos 2^k , largamente utilizados em pesquisa e desenvolvimento industrial, também pode-se ter experimentos 3^k , ou seja, um arranjo fatorial com k fatores, cada um deles com três níveis.

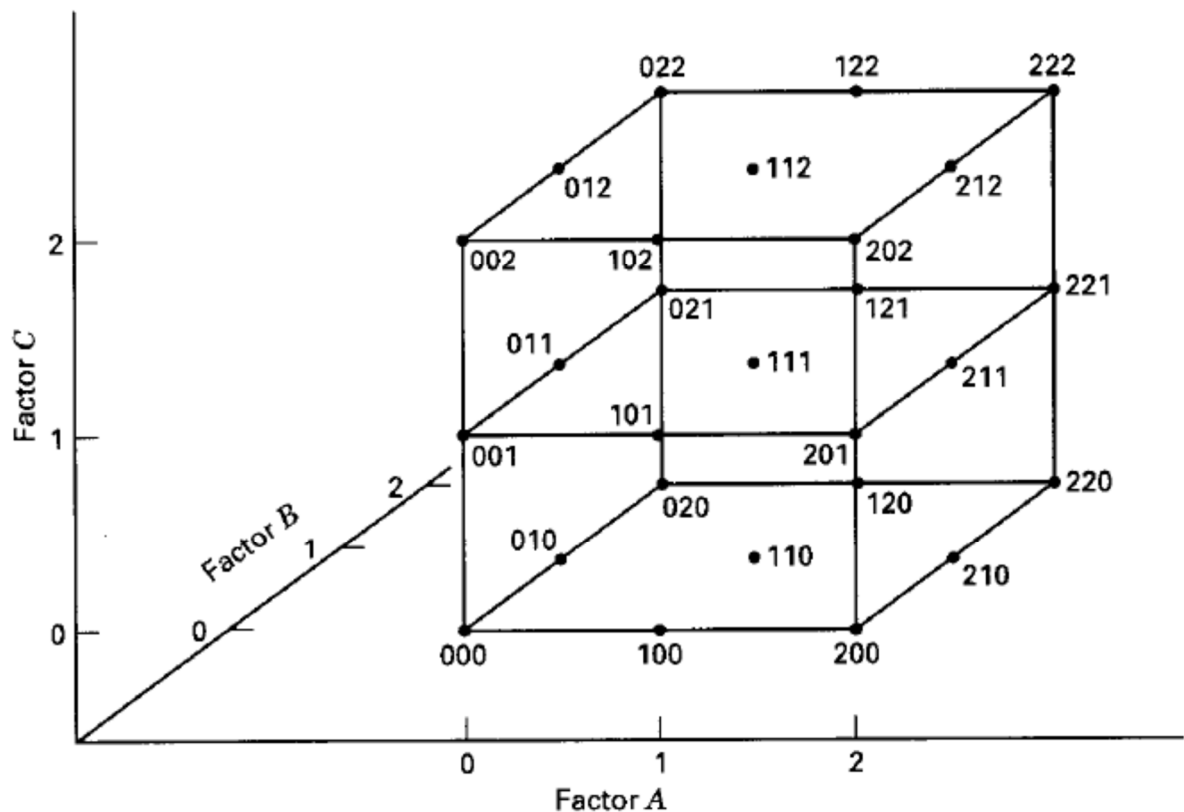
Entre as possíveis notações para designar cada nível fatorial, os níveis podem ser representados por 0 (baixo), 1 (intermediário) e 2 (alto), conforme representado na Figura 11. Assim, cada combinação no experimento será representada por k dígitos, onde o primeiro dígito indica o nível do fator A, o segundo dígito indica o nível do fator B e assim por diante, até a k -ésimo fator.

Num arranjo 3^k , quando os fatores são quantitativos, frequentemente os níveis baixo, intermediário e alto são denotados por -1, 0 e 1. Isto facilita o ajuste de um modelo de regressão relacionando a resposta aos níveis dos fatores. Como exemplo, tome-se um arranjo 3^2 e considere o fator A representado por x_1 e o fator B representado por x_2 . Um modelo de regressão relacionando uma resposta y a x_1 e x_2 seria a equação (4):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \epsilon \quad (4)$$

A adição de um terceiro nível fatorial permite que a relação entre a resposta e os fatores sejam modeladas como quadrática. No entanto, apesar do arranjo 3^k ser uma possibilidade para o pesquisador interessado na curvatura da função resposta, dois pontos têm que ser considerados nesse sentido (MONTGOMERY, 2012):

- O arranjo 3^k não é o caminho mais eficiente de modelar uma relação quadrática; a metodologia de superfície de resposta é uma alternativa melhor.
- O arranjo 2^k aumentado com pontos centrais é uma boa maneira de obter a indicação da curvatura. Permite manter o tamanho e complexidade do arranjo menor e simultaneamente garantir uma proteção contra a curvatura. Se for constatado que a curvatura é importante, pode aumentar o fatorial de dois níveis com corridas axiais para obter um arranjo composto central (CCD – *central composite design*). Esta estratégia sequencial costuma ser mais eficiente do que realizar um experimento fatorial 3^k .

Figura 18 – Representação geométrica de um arranjo 3^3 

Fonte: Adaptado de Montgomery (2012).

Um experimento com arranjo fatorial 3^3 contaria com 27 combinações diferentes, com 26 graus de liberdade. Cada efeito principal tem 2 graus de liberdade, cada interação de dois fatores tem 4 graus de liberdade e as interações de 3 fatores têm 8 graus de liberdade. Caso haja n réplicas, haverá $n3^3 - 1$ graus de liberdade no total e $3^3(n - 1)$ graus de liberdade para o erro (MONTGOMERY, 2012).

Na prática, é praticamente inevitável que, por conta de restrições de recursos ou tempo, seja necessário manter o número de experimentos o menor possível, e considerando simultaneamente os efeitos de múltiplos fatores e interações, de tal modo que estes arranjos sejam saturados ou quase saturados. Um arranjo experimental é dito saturado se todos os graus de liberdade são consumidos pela estimativa dos parâmetros na modelagem da resposta média. A dificuldade em analisar arranjos saturados reside no fato de que não há graus de liberdade restantes para estimar a variância do erro, impossibilitando a ANOVA (CHEN; CHAN; LEUNG, 2010).

Na análise de resultados de um experimento com múltiplas respostas também temos, segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), a regressão linear múltipla, que se refere a

uma situação em que a reta ajustada não descreve bem o conjunto de dados e, com isso, podem ser levadas em consideração outras variáveis independentes que possivelmente influenciam no valor de Y, a variável dependente.

Ou seja, a regressão múltipla pode ser usada no intuito de melhorar o modelo desenvolvido para explicar o comportamento das variáveis do banco de dados que estão sendo estudadas. Nela, a variável determinada é aquela que tenha correlação significativa com a variável a ser prevista. A variável está no centro das análises e deve ser identificado o seu impacto coletivo, assim como a contribuição de cada variável separada para o efeito geral da variável preditora.

Em geral, segundo Barbetta (1998), assume-se que todas as equações tenham a mesma forma funcional e variâncias constantes ao longo das observações (homocedasticidade). Quando este postulado ($E(u_i^2) = \sigma^2$) não é observado, ocorre o fenômeno da heterocedasticidade, em que há uma forte dispersão dos dados em torno de uma reta. Ou seja, todas as distribuições têm desvios-padrão diferentes.

Ainda, podem ocorrer casos de multicolinearidade, quando as variáveis independentes possuem relações lineares exatas ou aproximadamente exatas. As consequências da multicolinearidade em uma regressão são desvios-padrão elevados no caso de multicolinearidade moderada e até a impossibilidade de qualquer estimação se a multicolinearidade for perfeita. Assim, tem-se que a ausência de multicolinearidade é uma das premissas para estabelecer um modelo de regressão múltipla correto.

A homoscedasticidade de uma regressão pode ser verificada plotando um gráfico de dispersão (*scatter plot*). Quando a regressão é homocedástica, os resultados previstos são consistentes e não mostram qualquer padrão específico. Se for observado que os pontos se distribuem de maneira similar ao longo da linha, fica caracterizada a homocedasticidade. Quando uma regressão apresenta normalidade e homocedasticidade, a regressão é considerada aceitável e prediz resultados consistentes (KONG et al., 2019).

O teste de homocedasticidade é um dos problemas é um dos problemas fundamentais da estatística aplicada, cuja intenção é verificar a igualdade de várias variâncias. Um problema de modelagem linear típico, que inclua regressão linear e projeto de experimentos, se baseia em duas grandes premissas: a normalidade dos erros que não são observáveis, e a igualdade das variâncias de erros ao longo dos resultados (CHANG; PAL; LIN, 2017). Por exemplo, considerando uma análise de variância ANOVA (*one way*) onde as observações Y_{ij} , $1 \leq j \leq n_i$, $1 \leq i \leq k$, estão disponíveis para k tratamentos assumindo estas duas condições mencionadas acima de tal modo que se tem a equação (5):

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad (5)$$

Onde ε_{ij} são independentes seguindo $N(0, \sigma_i^2)$, $1 \leq i \leq k$. O teste F para verificação da igualdade dos α_i ($H_0^{(1)}: \alpha_i = 0 \forall i$) depende da premissa que os σ_i sejam aproximadamente iguais. Assim, faz-se necessário verificar conforme a equação (6):

$$H_0^{(2)}: \sigma_i = \sigma \forall i \text{ vs. } H_A^{(2)}: \sigma_i \neq \sigma_j \text{ para um tal } i \neq j, \quad (6)$$

Isso além de verificar outras premissas, tal como a normalidade dos resultados observados (CHANG; PAL; LIN, 2017).

Um dos principais métodos para se analisar a homoscedasticidade é o teste desenvolvido por Breusch e Pagan baseado na técnica dos multiplicadores de Lagrange. Este teste é aplicável a uma ampla gama de modelos heterocedásticos, assumindo que ε_i é normal sob a hipótese nula (YU et al., 2022). O primeiro teste de Breusch e Pagan é dado pela equação (7):

$$CR_1 = NTR^2 \sim \chi^2(K - 1) \quad (7)$$

E o segundo teste de Breusch e Pagan pode ser escrito pela equação 8:

$$CR_2 = T \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i+1}^N r_{ij}^2 \sim \chi^2 \left(\frac{1}{2} N(N - 1) \right) \quad (8)$$

Barbetta (1998) explica também que a regressão linear múltipla é uma técnica multivariada cuja finalidade principal é obter uma relação matemática entre cada uma das variáveis estudadas (variáveis dependentes ou respostas) e o restante das variáveis que descrevem o sistema (variáveis independentes ou explicativas), e reduzir um grande número de variáveis para poucas dimensões com o mínimo de perda de informação, permitindo a detecção dos principais padrões de similaridade, associação e correlação entre as variáveis.

Sua principal aplicação, após encontrar a relação matemática, é produzir valores para a variável dependente quando se têm as variáveis independentes (cálculo dos valores preditos).

Ou seja, ela pode ser usada na predição de resultados, por meio da regra estatística dos mínimos quadrados (BARBETTA, 1998).

A inclusão de novas variáveis na equação de ajuste pode ser feita para aumentar o grau de correlação entre os dados teóricos e reais, conforme o modelo a seguir descrito pelas equações (9) e (10):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_p X_p + e \quad (9)$$

$$e = Y - \hat{Y} = Y - \beta_0 - \beta_1 X_1 - \dots - \beta_p X_p \quad (10)$$

Sendo Y o valor real, $\hat{Y}$ o valor calculado, X_p a p -ésima variável observada, β_p o coeficiente associado à p -ésima variável e e o erro com distribuição normal de média zero e variância σ^2 .

O resultado do modelo acima é um único valor que representa uma combinação do conjunto inteiro de variáveis independentes que melhor atinge o objetivo da análise multivariada específica.

A solução de ajuste de reta pode ser generalizada a um conjunto de pontos $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, pelo Método de Mínimos Quadrados (MMQ), para que modelos de regressão múltipla possam ser utilizados. Em notação matricial, tem-se as equações (11) e (12):

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ M \\ y_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \text{ e } \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ M \\ \beta_p \end{bmatrix} \quad (11)$$

e, assim, pode-se escrever:

$$y = X\beta + e \quad (12)$$

Sendo y um vetor $n \times 1$, X uma matriz $n \times (p+1)$, β um vetor $p \times 1$ e e um vetor $n \times 1$.

De modo que sejam minimizados os resíduos gerados pelo modelo, que constituem a diferença entre o resultado previsto e o real, conforme mostrado em seguida na equação (12), pode-se adotar o ajuste por mínimos quadrados (MMQ). No MMQ utiliza-se os estimadores de β_n , que são os b_n . Considere a equação (13):

$$\hat{y} = Xb \quad (13)$$

Sendo $\hat{y}$ e b as matrizes contendo, respectivamente, os valores previstos pelo modelo e os estimadores dos parâmetros.

E o resíduo deixado pelo modelo é obtido pela equação (14):

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (14)$$

Sendo e o resíduo deixado pelo modelo, y_i o resultado observado e $\hat{y}_i$ o resultado previsto pelo modelo de regressão.

Os resíduos, portanto, irão depender dos valores que escolhermos para b_n . No ajuste por mínimos quadrados, esses valores são aqueles que tornam o somatório $\sum e_i^2$ o menor possível. Para que este valor seja mínimo, é preciso que suas derivadas em relação a seus respectivos b_n se anulem (ABRAHAM; BOX, 1978), conforme mostrado na equação (15):

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial b_n} = 0 \quad (15)$$

Uma das aplicações do MMQ é no Método de Superfície de Resposta (ou *Response Surface Methodology* – RSM), introduzido nos anos 1950 por G. E. P. Box, o qual é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais, tendo sido aplicada com sucesso em diversos processos industriais.

A mesma possui duas etapas distintas, que são a modelagem e o deslocamento, as quais são repetidas quantas vezes forem necessárias, visando atingir uma região ótima da superfície investigada. Na etapa da modelagem realiza-se ajustando modelos simples (lineares ou quadráticos, geralmente) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados.

Já no deslocamento, este ocorre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, onde é a trajetória em que a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Dessa forma, o primeiro passo ao aplicar esta metodologia é obter uma aproximação razoável para a verdadeira relação entre y e o conjunto de variáveis (geralmente utilizando um polinômio de baixa ordem).

Partindo do pressuposto que a resposta esperada $E(Y)$ seja função de k variáveis denominadas $x_1, x_2, \dots, x_k$, o relacionamento entre y e estas variáveis preditoras pode ser expresso segundo uma expansão em série de Taylor (BOX; DRAPER, 1987), como mostrado na equação (16):

$$E(Y) = \eta = \eta_0 + \sum_{i=1}^k \left[\frac{\partial \eta}{\partial x_i} \right]_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \left[\frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j} \right] + \dots \quad (16)$$

sendo que o subscrito *zero* indica a avaliação na origem.

Ignorando os termos de alta ordem, tem-se na expansão a equação (17):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (17)$$

Se forem mantidos os termos da segunda ordem, a aproximação se tornará a equação (18):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (18)$$

Caso haja curvatura no processo, deverá ser utilizado um polinômio de ordem mais alta, como por exemplo, um modelo de segunda ordem conforme a equação (19):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (19)$$

O método dos mínimos quadrados é empregado para estimar os parâmetros β do modelo polinomial, conforme descrito anteriormente. Os dois modelos mencionados acima são utilizados em quase todos os problemas de superfície de resposta (BOX; DRAPER, 1987). Porém, Montgomery (2001), afirma ser improvável que um modelo polinomial seja uma aproximação razoável do modelo real para todo o espaço experimental, mas, para uma determinada região, ele funcionará muito bem.

Para determinar se a superfície de resposta é representativa ou não, é feita uma análise baseada na superfície ajustada. Se sua superfície for aproximadamente equivalente à superfície real, ela poderá ser considerada adequada.

Na maioria das vezes, quando se está em um ponto distante do ponto ótimo, a curvatura do sistema é bem pequena, e assim um modelo de primeira ordem é adequado para modelar a resposta. Ou seja, deve-se ter por objetivo caminhar em direção à região de ótimo. Ao encontrar esta região, deve-se utilizar um modelo quadrático (PAIVA, 2006).

2.4.2 Método de Superfície de Resposta

O Método de Superfície de Resposta (RSM) constitui-se por uma coletânea de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para a modelagem e análise de problemas em que a resposta procurada é influenciada por uma série de variáveis, onde o objetivo é otimizar essa resposta (Montgomery, 2012).

Esta técnica foi introduzida por G. E. Box em meados de 1950, e desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). O RSM substitui problemas de otimização complexos por uma sequência de problemas relativamente mais simples, com funções objetivo aproximadas pelas superfícies de resposta (normalmente um polinômio de segunda ordem), e permitindo conseguir uma solução mais rápida para problemas reais de grande porte (BABAKI et al., 2017; SILVA et al., 2019; NAYAK & VYAS, 2019).

Esta modelagem tem sido frequentemente utilizada para a obtenção de condições ótimas. Basicamente, ela consiste em substituir a abordagem tradicional de análise de uma variável por vez por outra, a qual avalia o efeito coletivo de todos os fatores num processo em particular.

Isso se mostra menos trabalhoso e evidencia o efeito completo de vários parâmetros no processo. Permite ainda conhecer a interação entre os vários fatores envolvidos de maneira a obter uma otimização verdadeira do processo, ajudando a concluir quais são as variáveis significantes ou não do mesmo. Desta maneira, é possível estabelecer uma relação funcional entre um conjunto de variáveis de entrada (*inputs*) e as respostas (*outputs*), permitindo que estas sejam otimizadas (JAVED et al., 2018).

A aplicação do RSM consiste basicamente em duas etapas distintas, a modelagem e o deslocamento, as quais são repetidas tantas vezes quanto for necessário, tendo como objetivo atingir uma região ótima da superfície que está sendo investigada.

Normalmente, a etapa da modelagem é realizada ajustando-se modelos simples (geralmente polinômios de primeiro ou de segundo grau) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados.

Por sua vez, o deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um dado modelo, a qual é a trajetória onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Ainda, pode-se dizer que o RSM é composto por técnicas estatísticas que são úteis na modelagem e otimização de condições de operação e, principalmente, a detecção de interações entre os parâmetros baseada em Projeto de Experimentos (DOE). Dessa forma, o RSM pode ser utilizado para estudar o efeito dos parâmetros operacionais e a maneira como a relação entre eles afeta a resposta (SHARIFI et al., 2020).

O RSM tem sido amplamente utilizado, inclusive associado a outras técnicas como, por exemplo, no estudo de variados processos de fabricação, associada ao uso de algoritmos genéticos, para a determinação dos parâmetros de fresamento para uma condição de corte ótima, de maneira a obter a melhor rugosidade de superfície (MASUD RANA et al., 2017).

Conforme explicado por (SILVA et al., 2019), existem duas maneiras tradicionais para modelar problemas em RSM: *Central Composite Designs – CCD* (Montgomery, 2012) e *Box-Behnken Designs – BBD* (Goupy & Lee, 2007). De maneira geral, uma variável resposta de interesse y está relacionada aos fatores (variáveis) x_i de um processo, e pode ser expressa pela equação (20):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (20)$$

sendo ε é um erro aleatório, o qual inclui as variações da variável resposta y que não sejam explicáveis pelos fatores $x_1, x_2, \dots, x_n$.

A seguir, ambos os métodos (*Central Composite Designs – CCD* e *Box-Behnken Designs – BBD*) são abordados sucintamente:

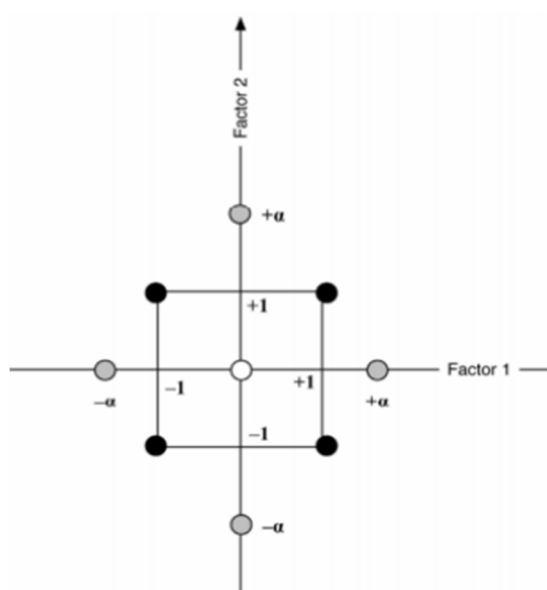
- **Box-Wilson Central Composite Designs (CCD)**: é o mais frequentemente utilizado no RSM, e consiste num planejamento fatorial ou fatorial acrescido de um grupo de pontos axiais (localizados nos eixos das coordenadas, denominados geralmente de pontos estrela), o qual possibilita estimar a curvatura da resposta y investigada (MONTGOMERY, 2012).

Realizando os testes de validação com um CCD positivo (valores de resposta no ponto central são estatisticamente iguais ao valor previsto no mesmo ponto), o estudo é normalmente

concluído. Quando os testes são negativos, ensaios complementares devem ser realizados para estabelecer um modelo de segundo grau (ZADBOOD & NOGHONDARIAN, 2011).

Tais ensaios adicionais são representados por pontos de projeto situados nos eixos das coordenadas e pelos novos pontos centrais (GOUPY & LEE, 2007). Conforme mostrado na Figura 19, o CCD tem três partes:

Figura 19 – Arranjo CCD para 4 fatores.



Fonte: Adaptado de Goupy & Lee (2007).

- *Factorial design*: São “delineamentos fatoriais” completos ou fracionários com dois níveis por variável de entrada. Os pontos do experimento localizam-se nos cantos do domínio do estudo (pontos pretos da Figura 8).
- *Star designs*: Os pontos de um “ponto estrela” estão geralmente nos eixos, todos dispostos equidistantes do ponto central (pontos em cinza da Figura 8).
- *Center points*: Normalmente, existem “pontos centrais” tanto para o planejamento fatorial quanto para os pontos estrelas (ponto branco da Figura 8).

O arranjo CCD é comumente derivado de um planejamento de experimento de primeira ordem, como um projeto $2k$ ou um projeto fracionado $2k-1$, com a inclusão de pontos axiais e centrais (VOSS; DEAN; DRAGULJIC, 2017). Tipicamente, as repetições são posicionadas nos pontos centrais para permitir a avaliação do ajuste do modelo, enquanto os pontos axiais são colocados a uma distância α (raio) do centro do plano, com o valor de α escolhido de acordo com as necessidades específicas do pesquisador (VOSS; DEAN; DRAGULJIC, 2017).

Por exemplo, o CCD foi utilizado em uma aplicação do RSM para analisar a capacidade de uma célula eletroquímica de remover poluentes e o consumo de energia associado a essa tarefa. Para isso, investigaram 3 fatores de entrada (PH, tempo e densidade de corrente elétrica quanto a sua eficiência na remoção de 3 fatores de saída referentes aos poluentes, bem como ao consumo de energia envolvido (ADEOGUN et al., 2021).

Ainda, o CCD, ou Projeto de Compostos Centrais (em inglês, *Central Composite Design*), é uma das abordagens estatísticas mais confiáveis, sendo utilizado para analisar as correlações de causa-efeito no espaço do arranjo. Pode ser estruturado de diferentes maneiras: planejamento CCD rotacional, CCD ortogonal, CCD esférico e ainda o planejamento FCC (Face Cúbico Central) (ZHANG et al., 2020).

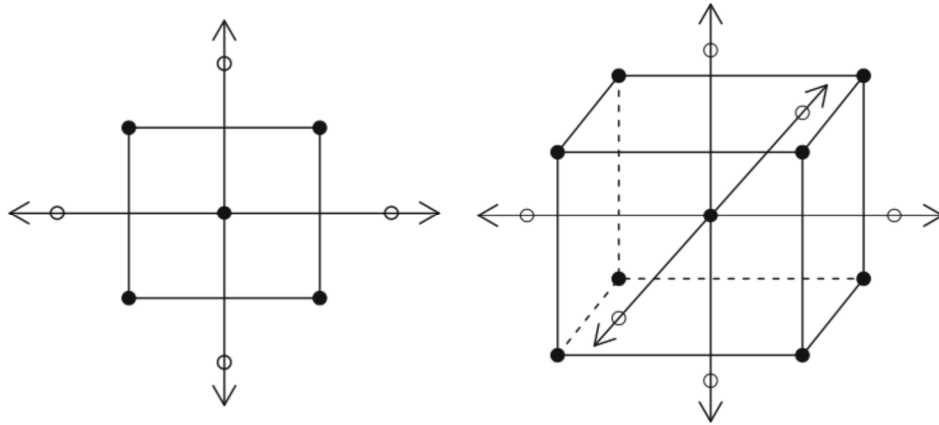
Uma dessas maneiras é o CCD rotacional (*Rotatable Central Composite Design* - RCCD). Na RSM, a rotação é vista como uma das características desejáveis dos designs de segunda ordem. A variância da resposta prevista $\hat{y}(x)$ depende exclusivamente da localização do ponto $f(x) = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ em relação ao centro do plano experimental (OYEJOLA; NWANYA, 2015). Quando todos os pontos estão igualmente distantes do centro do plano experimental, ele é considerado rotacional, e a condição para α é mostrada na equação (21):

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (21)$$

A Figura 20 apresenta o arranjo CCD rotacional para 2 fatores (imagem à esquerda) e para 3 fatores (imagem à direita), dividido em três partes:

- Projeto Fatorial: um projeto fatorial completo ou fracionado com 2 níveis, representado pelos pontos pretos situados nas extremidades.
- Ponto Central (C_p): o ponto preto central, situado na interseção dos eixos.
- Pontos Axiais (α): os pontos não preenchidos situados nos eixos.

Figura 20 – Arranjo CCD com 2 (esquerda) e 3 (direita) fatores



Fonte: Voss; Dean; Draguljic (2017).

A versatilidade do CCD reside na possibilidade de ajustar a quantidade de pontos centrais e na seleção criteriosa dos pontos axiais, em que N representa o número total de experimentos, conforme expresso pela Equação (22), sendo k o número de fatores, e C_p a quantidade de pontos centrais (MÜLLER et al., 2020). A quantidade de pontos centrais (C_p) é definida como a soma dos pontos centrais fatoriais (C_{pf}) e axiais (C_{pa}), conforme apresentado na Equação (23).

$$N = 2^k + 2k + C_p \quad (22)$$

$$C_p = C_{pf} + C_{pa} \quad (23)$$

Existe também o arranjo CCD ortogonal (*Orthogonal Central Composite Design* - OCCD). O arranjo experimental CCD ortogonal se distingue pela sua capacidade de facilitar os cálculos e fornecer estimativas independentes dos coeficientes no modelo de resposta, ao mesmo tempo em que os pontos axiais são estrategicamente posicionados para bloquear o experimento de forma ortogonal, em consonância com a condição para α (OYEJOLA; NWANYA, 2015), conforme demonstra a equação (24).

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k * (2 * k + C_{pa})}{2 * (2^k + C_{pf})}} \quad (24)$$

Quanto ao CCD esférico (*Spherical Central Composite Design* - SCCD), neste arranjo todos os pontos de design são situados dentro da mesma esfera geométrica, não sendo estritamente rotativos, porém exibindo uma quase-rotatividade. A condição necessária para obter o arranjo SCCD ocorre conforme equação (25).

$$\alpha = \sqrt{k} \quad (25)$$

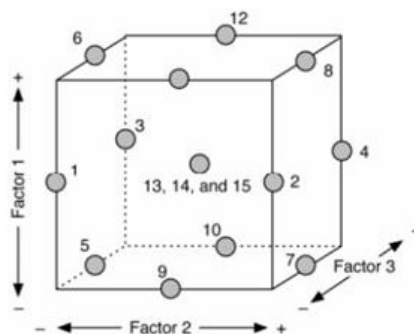
Por último, temos o arranjo Face Cúbico Central (*Face Center Cubic* - FCC). Para obtermos o arranjo CCD esférico, a condição é $\alpha = 1$, transformando assim o arranjo FCC em um projeto experimental de três níveis. Isso ocorre porque os pontos axiais e fatoriais estão localizados na superfície do cubo, enquanto os pontos centrais são incorporados para avaliar a falta de ajuste do modelo (OYEJOLA; NWANYA, 2015).

- **Box-Behnken Design (BBD)**: possibilitam o uso direto de modelos de segundo grau, onde todas as variáveis de entrada têm três níveis: -1, 0 e 1. Estes delineamentos são de fácil execução, uma vez que possuem uma propriedade sequencial. Nesse delineamento pode-se investigar as variáveis x_i com a opção de acrescentar novas variáveis, sem perder os resultados dos experimentos executados anteriormente (GOUPY & LEE, 2007).

Nesse arranjo, todos os pontos experimentais são colocados equidistantes do centro do domínio do estudo, que está em uma esfera ou hiperesfera, dependendo do número de dimensões (GOUPY & LEE, 2007).

Desta forma, o BBD para três fatores é construído em um cubo com 12 arestas. Os pontos experimentais não são colocados nos cantos do hipercubo, mas no meio das arestas, no centro das faces (quadrados) ou no centro do cubo (MYERS et al., 2004). Portanto, o projeto BBD para três fatores possui 15 (12 + 3) tentativas associadas a doze pontos experimentais no centro de cada borda e três pontos no centro do cubo, como mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Arranjo BBD para 03 fatores



Fonte: Adaptado de Goupy & Lee (2007).

O BBD demonstra maior eficiência e economia em comparação aos projetos experimentais de $3k$, especialmente em situações envolvendo um grande número de fatores. A quantidade de experimentos é estabelecida pela Equação (26), onde N representa o número total de experimentos, k é o número de fatores e C_p denota a quantidade de pontos centrais (MÜLLER et al., 2020).

$$N = 2k(k - 1) + C_p \quad (26)$$

De acordo com Khuri & Mukhopadhyay (2010), dois importantes modelos são utilizados no RSM. Estes são casos especiais do modelo apresentado anteriormente, e incluem o modelo de primeira ordem ($d = 1$), mostrado na equação (27):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (27)$$

E o modelo de segunda ordem ($d = 2$), conforme equação (28):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (28)$$

Sendo y a variável resposta (dependente), x_i é i -ésima variável independente, x_j é a j -ésima variável independente, β_0 é o coeficiente linear, β_i representa os efeitos lineares e β_{ii} são os efeitos quadráticos, β_{ij} são os efeitos de interação, e por fim, ε é o erro aleatório.

O propósito de considerar um modelo como de primeira ordem é:

1. Estabelecer uma relação aproximada entre y e $x_1, x_2, \dots, x_k$ que possa ser usada para prever valores de resposta para um dado arranjo das variáveis de controle;
2. Determinar, por meio de teste de hipótese, a significância dos fatores cujos níveis estão representados por $x_1, x_2, \dots, x_k$;
3. Determinar o arranjo ótimo de $x_1, x_2, \dots, x_k$ que resulta na resposta máxima (ou mínima) dentro de uma certa região de interesse.

Segundo Lawson (2010), devido ao uso de dados experimentais para estimar os parâmetros da função empírica, faz-se necessário construir intervalos de confiança (*Confidence Intervals* - CI) que, considerando um nível de significância α podem ser construídos para os coeficientes β de uma função empírica, conforme mostrado na equação (29):

$$CI(\beta, 1 - \alpha) = [\hat{\beta} \pm z_{1 - \frac{\alpha}{2}} \times SD(\hat{\beta})] \quad (29)$$

sendo $\hat{\beta}$ o valor estimado para o parâmetro β , SD é o desvio padrão, e $z_{1 - \frac{\alpha}{2}}$ é obtido pela tabela da distribuição normal padronizada, com base nos valores de significância α utilizados.

2.5 MÉTODOS DE AGLUTINAÇÃO PARA OTIMIZAÇÃO

Em problemas de OM o intuito é encontrar uma solução que satisfaça plenamente o maior número dos objetivos envolvidos, sendo que eles podem ser conflitantes entre si (COHON, 2004), tornando esta tarefa bastante árdua.

Segundo Nijkamp e Spronk (1979), os métodos de análise multiobjetivo (ou multicritério) são utilizados no campo da economia e pesquisa operacional como ferramentas no processo de tomada de decisões. A característica básica desta análise multiobjetivo é o fato de permitir levar em consideração uma grande variedade de aspectos de decisão relevantes, sem ser preciso converter todos estes aspectos em termos monetários. Desse modo, a utilização de métodos de aglutinação em problemas multiobjetivos é de extrema importância para alcançar resultados ótimos, isto é que sejam os mais próximos dos parâmetros desejados.

2.5.1 *Desirability*

A função *Desirability* foi proposta por Harrington em 1965 e posteriormente desenvolvida e aprimorada por Derringer e Suich (1980) de forma a tratar problemas de múltiplas respostas (PATTNAIK, 2014; VAN GYSEGHEM *et al.*, 2004). Para Marasini *et al.* (2012), as respostas individuais são atribuídas aos objetivos desejáveis e respostas multicritério são tratadas como problemas de um único critério.

Outra vantagem deste método é a que a utilização da média geométrica faz com que a solução global seja alcançada de maneira balanceada, desta forma permitindo que todas as respostas atinjam os valores esperados e forçando o algoritmo a se aproximar das especificações impostas (PAIVA, 2006). Ainda segundo este autor, o método de Derringer e Suich (1980) possui uma dependência entre o tipo de otimização utilizada para a resposta, seja de

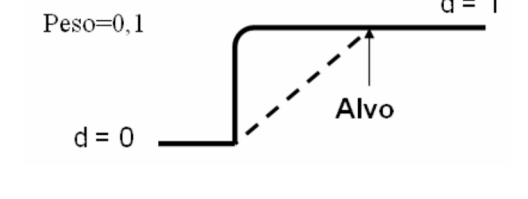
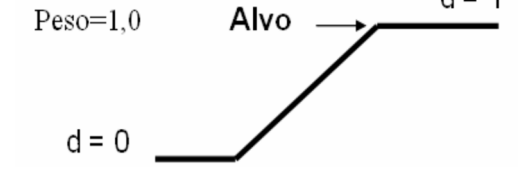
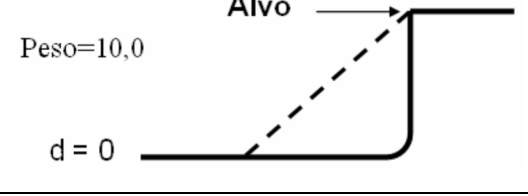
maximização, minimização ou de normalização, dos limites e das respectivas importâncias de cada resposta, como está ilustrado nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1 – Objetivos de otimização no Método de Derringer e Suich (1980).

Objetivo	Características	Representação Esquemática
Minimizar	O valor da função <i>Desirability</i> aumenta enquanto o valor da resposta original se aproxima de um valor alvo mínimo. Abaixo do alvo, $d = 1$; acima do limite superior, $d = 0$.	
Normalizar	Quando a resposta se move em direção alvo, o valor da função <i>Desirability</i> aumenta. Acima ou abaixo dos limites, $d = 0$; no alvo $d = 1$.	
Maximizar	O valor da função <i>Desirability</i> aumenta quando o valor da resposta aumenta. Abaixo do limite inferior, $d = 0$; acima do alvo, $d = 1$.	

Fonte: Paiva (2007).

Quadro 2 – Relações de importância e os Limites no *Desirability*.

 Peso=0,1 d = 0 d = 1 Alvo	Se o peso é menor que 1 (valor mínimo é 0,1), então, menos ênfase se dá ao alvo.
 Peso=1,0 d = 0 d = 1 Alvo	Quando o peso é igual a 1, a importância dada ao alvo é igual à importância dada aos limites.
 Peso=10,0 d = 0 d = 1 Alvo	Se o peso dado à resposta é maior do que 1 (o valor máximo é 10), então, mais ênfase é dada ao alvo.

Fonte: Paiva (2007).

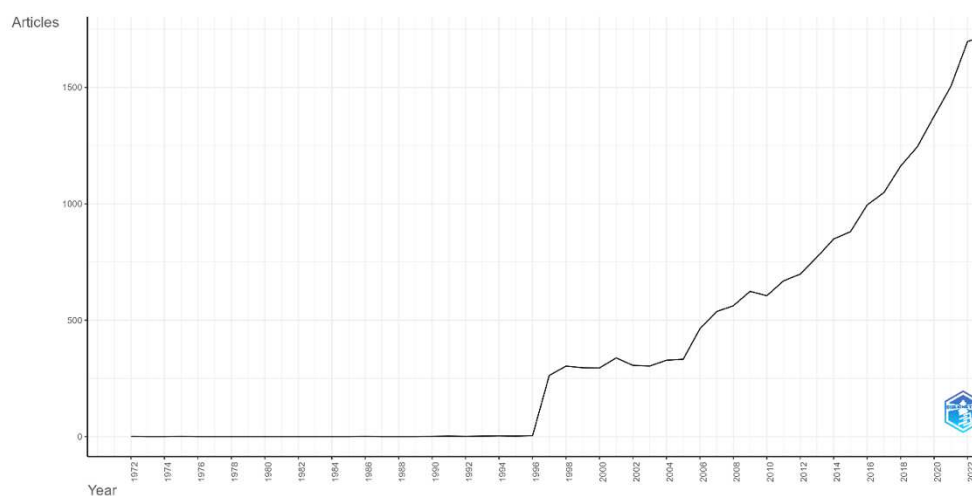
Segundo Khuri e Conlon (1981), a função *Desirability* foi estendida por Derringer e Suich (1981) apresentando como vantagem uma abordagem de forma simples na otimização, com aplicabilidade fácil, permitindo ao usuário realizar as análises subjetivas sobre a importância de cada resposta.

Em contrapartida, Chiao e Hamada (2001) afirmam que o método apresenta duas desvantagens: a dificuldade de modelagem da função *D*, pois trata-se de uma combinação complexa de várias respostas, e também a dificuldade de identificar a priori o valor de *D* esperado (CHIAO; HAMADA, 2001).

Outra desvantagem apresentada é que o método não considera a estrutura de variância-covariância, o que pode gerar uma solução insatisfatória se a estrutura de variância for significativa (KO; KIM; JUN, 2005).

O tema *Desirability* continua sendo foco crescente de interesse nas pesquisas, conforme ilustra a Figura 22. Isso mostra que a função *Desirability* ainda não esgotou suas possibilidades de novas aplicações.

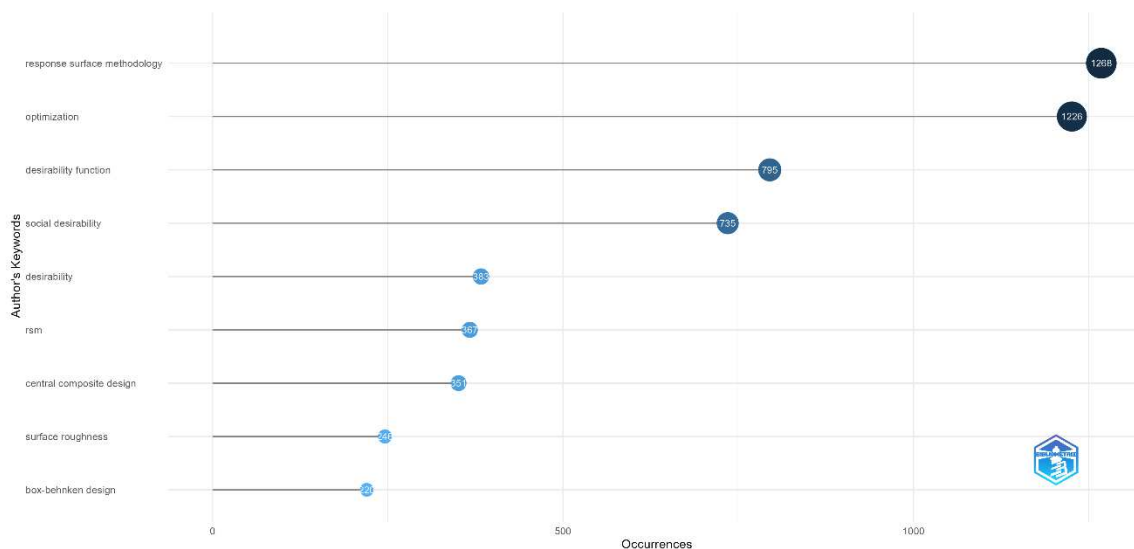
Figura 22 – Produção Científica Anual sobre o tema “*Desirability*”



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

Também é possível observar que o tema *Desirability* continua sendo explorado em pesquisas relacionadas a “otimização” e RSM, como mostra a Figura 23.

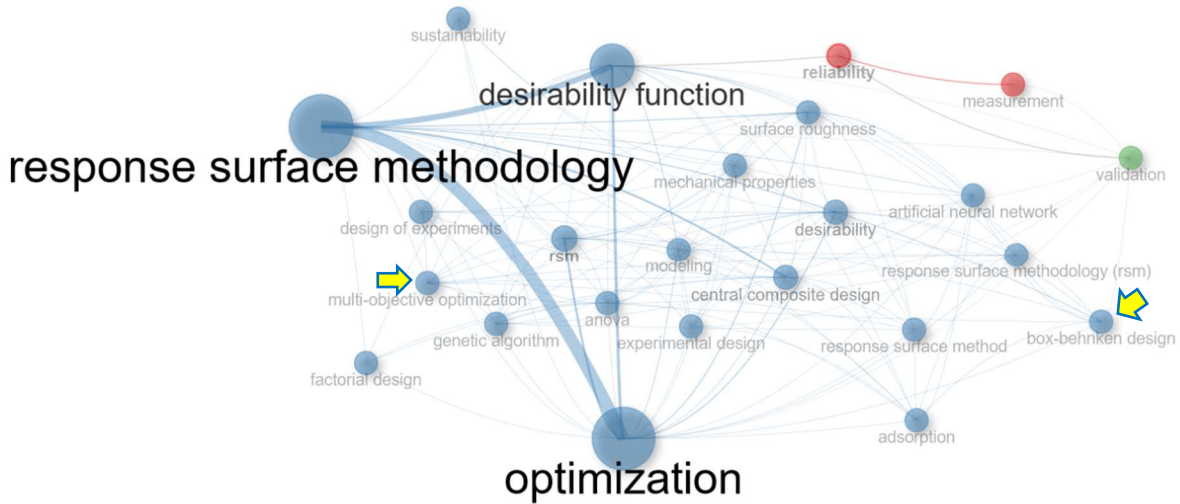
Figura 23 – Palavras mais relevantes associadas ao tema “*Desirability*”



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

E a Figura 24 ilustra que as pesquisas que envolvem *Desirability* tem sido aplicada nos mais diversos campos, se relacionado com temas da química e engenharia mecânica, por exemplo. É interessante destacar que o *design* Box_Behnken é utilizado em pesquisas, que contemplam otimização multiobjetivo.

Figura 24 – Palavras-chave mais relevantes com o tema “*Desirability*” (co-ocorrência)



Fonte: *Scopus* (2023) e *Web of Science* (2023).

Conforme Wu (2005) e Murphy, Tsui e Allen (2005), a formulação utilizada em casos de maximização de uma resposta é dada pela equação (30):

$$d_i = \begin{cases} 0, & \hat{Y}_i < LSL \\ \left(\frac{\hat{Y}_i - L_i}{T_i - L_i} \right)^R, & L_i \leq \hat{Y}_i \leq T_i \\ 1, & \hat{Y}_i > T_i \end{cases} \quad (30)$$

Sendo T_i e L_i , respectivamente, o maior e menor valor aceitáveis para resposta e o valor de R indica o predomínio dos limites, e LSL o limite inferior de especificação (do inglês *lower specification limit*).

Utilizam-se valores maiores que a unidade quando a resposta aumenta rapidamente acima de L_i . Deste modo, ocorre um lento aumento no valor de d_i , enquanto o valor da resposta é maximizado. Logo, para se maximizar D , a i -ésima resposta deve ser bem maior que L_i . Pode-se escolher $R < 1$, quando não for crítico serem encontrados valores para a resposta abaixo dos limites fixados.

Para um caso de minimização a função é representada pela equação (31):

$$d_i = \begin{cases} 0, & \hat{Y}_i > LSL \\ \left(\frac{H_i - \hat{Y}_i}{H_i - T_i} \right)^R, & L_i \leq \hat{Y}_i \leq T_i \\ 1, & \hat{Y}_i < T_i \end{cases} \quad (31)$$

Sendo H_i o valor mais alto aceitável para a i -ésima resposta.

Quando existirem restrições de máximo ou de mínimo ocorrem transformações bilaterais e se deseja atingir um valor alvo, neste caso a formulação é dada pela equação (32):

$$d_i = \begin{cases} \left(\frac{\hat{Y}_i - L_i}{T_i - L_i} \right)^R, & L_i \leq \hat{Y}_i \leq T_i \\ \left(\frac{H_i - \hat{Y}_i}{H_i - T_i} \right)^R, & T_i \leq \hat{Y}_i \leq H_i \\ 0, & \hat{Y}_i < L_i \text{ ou } \hat{Y}_i > H_i \end{cases} \quad (32)$$

Observe-se que, se o valor de Y_i for indesejável, ou seja, $d_1(Y_1)=0$, a *Desirability* global é zero. De acordo com He, Zhu e Park (2012), o procedimento do método de Derringer e Suich (1980) consiste em transformar cada resposta Y_i em um valor individual d_i que varia ao longo do intervalo $[0, 1]$, e se a resposta Y_i está no valor da sua meta, então $d_i = 1$, e se a resposta não estiver dentro da região aceitável, $d_i = 0$. Desta forma, a otimização de diversas respostas se reduz a maximização da *Desirability* global (PAIVA, 2006).

O índice global D , associado ao valor da função *Desirability*, é calculado pela média geométrica dos valores das variáveis desvios d_i , com $0 \leq d_i \leq 1$, conforme equação (33) (HE; ZHU; PARK, 2012):

$$D = (d_1(\mathbb{Q}_1) \cdot d_2(\mathbb{Q}_2) \dots d_k(\mathbb{Q}_k))^{\frac{1}{k}} \quad (33)$$

Sendo k o número de respostas envolvidas no experimento.

Ainda, é possível aplicar a Equação (34) no lugar da Equação (33) para determinar o valor da função de utilidade global, permitindo atribuir pesos (w_s) a cada função de utilidade (d_s).

$$D = d_1^{w_1} * d_2^{w_2} * d_3^{w_3} * \dots * d_s^{w_s} \quad (34)$$

Sendo que s é o número de respostas a serem otimizadas.

3 DESENVOLVIMENTO DO FRAMEWORK E RESULTADOS

Neste capítulo, delinearemos a aplicação prática realizada, bem como a validação proporcionada pelos algoritmos de otimização para resolver o problema em questão. Além disso, serão apresentadas as aplicações dos métodos utilizados e os resultados obtidos, os quais foram cruciais para a conclusão deste estudo.

3.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Neste item, será descrita a implementação do framework DMAIC (conforme mostrado anteriormente na Figura 10) para abordar as questões tratadas neste trabalho.

A primeira fase do DMAIC, representada pela letra “D”, representa fase de “Definição do problema”, e conta com uma etapa a ser descrita a seguir.

Etapa 1 – Identificação do problema/lacuna: De maneira a considerar a Voz do Cliente (VOC) na seleção do problema, dividiu-se este levantamento em duas frentes: o da “voz” da comunidade científica e o da “voz” da comunidade tecnológica, mais precisamente dos participantes do Programa Espacial Brasileiro.

Quanto à necessidade científica, a pesquisa e validação da lacuna foi descrita anteriormente no Capítulo 1 deste trabalho. Dessa forma, a explicação será focada no levantamento feito junto à comunidade tecnológica.

O Programa Espacial Brasileiro visa, de maneira geral, assegurar a soberania nacional no acesso ao espaço. Isso remonta ao conceito da Missão Espacial Completa Brasileira (MECB), que contava, entre outras coisas, com o desenvolvimento satélites nacionais e de veículos lançadores de satélites. Assim, um dos subsistemas críticos para satélites (e também veículos lançadores) continua sendo o sistema propulsivo.

Os sistemas propulsores atuais são químicos em sua maior parte, dependendo de propelentes (como a hidrazina, por exemplo) para seu funcionamento. Porém, devido ao cada vez maior interesse em viagens espaciais do tipo *deep space*, que envolve maiores distâncias (como, por exemplo, ir até Marte), surgiu a necessidade de explorar novas fontes de energia para tais propulsores.

Dessa maneira, o corpo de especialistas nas áreas de Propulsão Espacial e Materiais para Aplicações Espaciais de um instituto de pesquisa brasileiro chegaram à conclusão de que se

fazia necessário desenvolver células a combustível, com o intuito de explorar e utilizar esta nova maneira de prover energia para sistemas propulsivos espaciais.

Como parte das etapas necessárias para o desenvolvimento completo de uma célula combustível, os especialistas identificaram que a tecnologia crítica que necessitava ser dominada naquele momento era o processo de **síntese do xerogel**, ou seja, um processo de fabricação de um dos componentes principais da *membrane electrode assembly* (MEA), que se trata de um eletrodo de difusão gasosa (EDG).

Observa-se que a Voz do Cliente (VOC) pôde ser usada para identificar as maiores preocupações e interesses dos *stakeholders* neste processo de desenvolvimento. Dessa maneira, foram identificados alguns pontos críticos:

- Rendimento energético da célula a combustível era a maior preocupação.
- A dificuldade de conseguir insumos para este desenvolvimento tornava crítico que se procurasse fazer mais com menos recursos.
- A competitividade no setor espacial mundial, que mostra que outras nações já estão se desenvolvendo neste tema.
- A necessidade de se estabelecer um planejamento e um processo para tal desenvolvimento, visando permitir melhoria contínua ao longo do tempo, para uma maior robustez de processo e produto.
- O cliente interno principal foi o próprio grupo de pesquisa e a instituição, com sua demanda institucional por inovação na área energética para propulsores.
- O cliente externo principal é o governo federal, neste caso representado por sua agência espacial.

Assim, para atender estas demandas constatadas na VOC, optou-se por utilizar neste desenvolvimento o framework do DMAIC, de tal maneira que permitisse realizar um desenvolvimento tecnológico de maneira estruturada e otimizada.

A segunda fase do DMAIC, representada pela letra “M”, é a Medição, que contou com quatro etapas, a serem descritas a seguir:

Etapla 2 – Mapeamento do processo e definição das variáveis de entrada e saída: Para construir células a combustível de potências elétricas com aplicações práticas é necessário o empilhamento de vários MEAs, formando um módulo de células a combustível (uma pilha ou *stack*). Este é um processo de fabricação químico, que envolve diversos insumos e equipamentos para a realização de todas as operações necessárias ao processo.

De maneira a permitir uma melhor compreensão do processo a ser analisado, e seguindo as premissas do DMAIC, procedeu-se a um estudo e mapeamento do processo em questão.

Primeiramente, foi realizado o levantamento dos insumos a serem utilizados, e o resultado está apresentado conforme lista abaixo:

- Água.
- Etanol.
- Surfactante:
 - Pluronic® F-127, também conhecido como poloxâmero 407, é um copolímero tensoativo atóxico e não iônico. Ele contém óxido de polietileno-óxido de polipropileno disposto em uma estrutura tribloco para formar PEO-PPO-PEO simétrico. As propriedades surfactantes deste polímero derivadas de sua natureza anfifílica permitem-lhes interagir com superfícies hidrofóbicas e membranas biológicas. Pluronic® F-127 é uma marca registrada da BASF.
 - É um gel termo-reversível que encontra sua aplicação em diversas indústrias devido às suas propriedades de alta termossensibilidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade.
- Tanino.
- Formaldeído (formol).
- Ácidos:
 - Ácido sulfúrico (H_2SO_4).
 - Ácido acético (H_3CCOH).
 - Ácido paratoluenosulfônico (TsOH).
- Gás Argônio (Ar).
- Gás carbônico (CO_2).

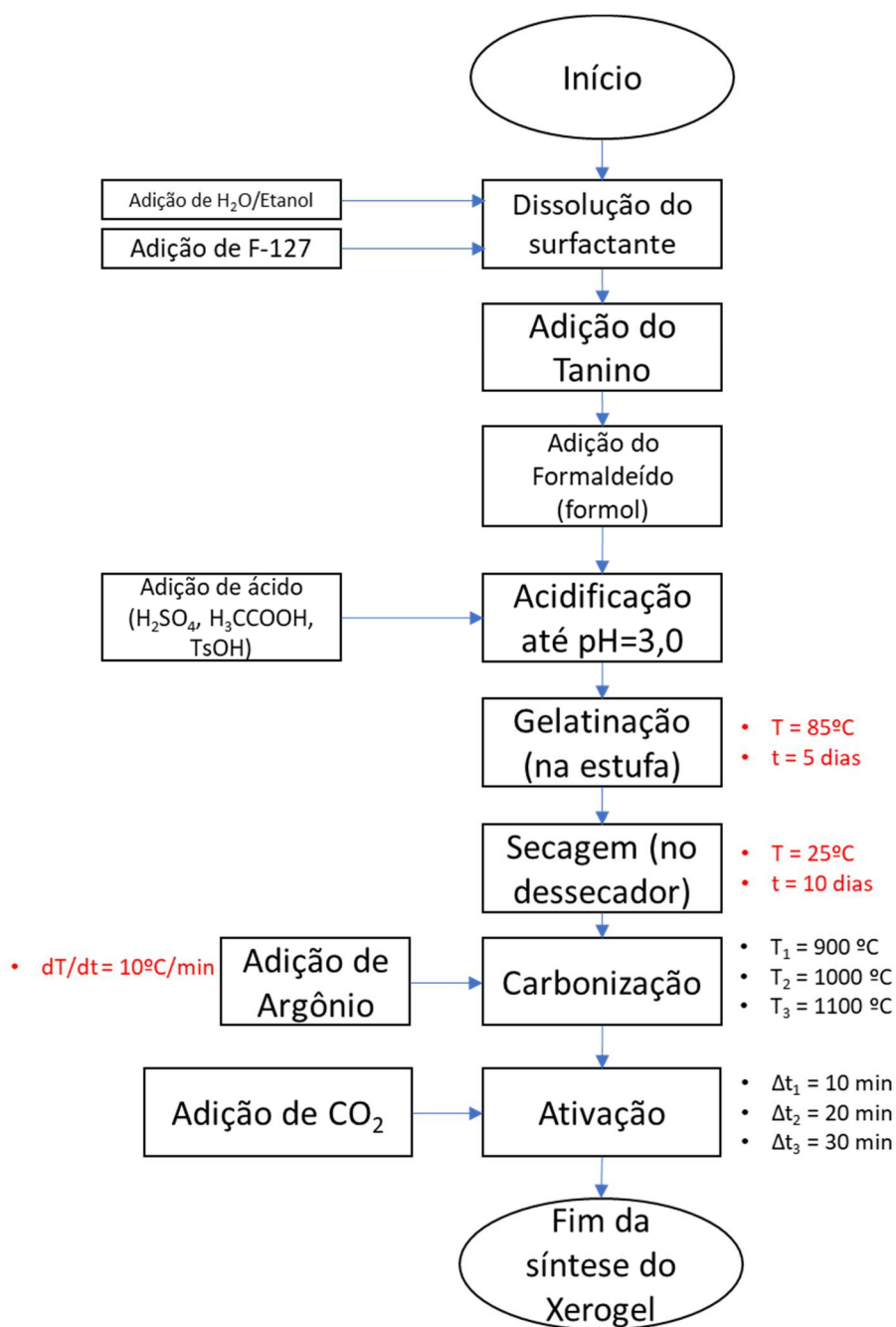
De maneira similar, procedeu-se o levantamento dos equipamentos que seriam utilizados para este processo. O resultado segue abaixo:

- Almofariz e pistilo (ou pilão), utilizados para moagem e trituração dos reagentes na preparação para a síntese no estado sólido. O almofariz é similar a uma tigela de cerâmica, e o pistilo é basicamente um pilão de cerâmica. Permite a trituração fina e a mistura homogênea de sólidos, o que é essencial para problemas experimentais.

- Vidrarias diversas de laboratório.
- Estufa.
- Dessecador.
- Forno tubular.

De posse de todas estas informações, foi possível mapear o processo necessário para a síntese do xerogel. Este processo de síntese está contemplado pela Figura 25.

Figura 25 – Processo de síntese do xerogel



Posteriormente, por meio de consultas e reuniões com o time de especialistas da instituição, foi possível identificar junto a este time quais seriam as variáveis de entrada a serem controladas, bem como as saídas a serem observadas. Ficou definido que deveriam ser observadas, para fins da análise e otimização desejada, que as saídas críticas seriam: superfície específica (ou área de superfície específica), a qual considera-se que quanto maior melhor, e a quantidade de grupos funcionais.

As entradas a serem controladas (fatores) seriam os tipos de ácidos/níveis de pKa (que mede a força dos ácidos, é denominada constante de acidez, constante de dissociação ácida ou também constante de ionização ácida) adotados na etapa de acidificação (ácido acético, ácido p-toluenossulfônico e ácido sulfúrico), a temperatura utilizada na etapa de carbonização no forno tubular (900 °C, 1000 °C e 1100 °C) e a duração da etapa de carbonização (10min, 20min e 30min). Estudos anteriores sobre a carbonização de aerogéis e xerogéis orgânicos mostraram que a temperatura de carbonização tem uma influência significativa na estrutura porosa dos aerogéis e xerogéis de carbono (MORENO et al., 2013). Dessa forma, caracterizou-se um experimento com 3 fatores, cada qual variando em 3 níveis.

Procedeu-se posteriormente para as definições operacionais do experimento, ou seja, definir como seria realizada a medição destas saídas. Assim, o levantamento mostrou que seria necessário o uso de dois equipamentos:

- Analisador de Área Superficial e Porosidade (ASAP), marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 Plus, e realiza a análise pelo método BET. A análise pelo método BET fornece uma avaliação precisa da superfície específica do material por medidas de adsorção de nitrogênio em função da pressão relativa. A superfície específica (área BET) é determinada calculando a quantidade do gás adsorvido, que corresponde a uma camada monomolecular da superfície do material. A técnica utiliza a área externa e área de poros abertos para determinar a superfície específica (área BET) do material. O método BET é usado para determinar área na faixa de microporos e mesoporos.
 - Utiliza nitrogênio gasoso (para a adsorção) e nitrogênio líquido (para o banho térmico das amostras).
- Microscópio Raman LabRAM HR Evolution, marca Horiba Scientific, para realização da espectroscopia Raman, que identifica a quantidade de grupos funcionais presente num determinado material analisado por meio do perfil do espectro e presença de bandas características principais de grupos funcionais. Assim, permite a identificação da estrutura química do material analisado. As

informações obtidas são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação da mesma com o material, que pode ser inorgânico ou orgânico.

Diante de todas estas informações, foi possível prosseguir para a próxima etapa.

Etapa 3 – Definição dos experimentos: Estabelecidas as entradas e saídas críticas, passou-se para a fase de definição do experimento. Foi proposto ao time de especialistas que fosse utilizado o método do Planejamento de Experimentos, de maneira a analisar e extrair as informações pertinentes ao nosso estudo. À princípio, usando o método do Planejamento de Experimentos, tratar-se-ia de um planejamento fatorial completo 3^3 , o que resultaria na necessidade da realização de 27 ensaios.

Porém, conforme foi apontado pelo time de especialistas, foi constatada uma escassez de recursos à época, havendo pouco dos insumos que eram necessários ao processo de síntese do xerogel. Como consequência desta situação, foi necessário buscar aumentar a eficiência do experimento, visando obter com menos recursos o mesmo número suficiente de informações. Os aspectos considerados para tal decisão foram os seguintes:

- Tipo de variáveis em estudo: das três variáveis a serem analisadas, duas são contínuas e uma é categórica. Para estudar o efeito da variável categórica em conjunto com as variáveis contínuas, é mais adequado optar pelo arranjo Box-Behnken.
- Número de níveis da variável categórica: até dois níveis, a diferença entre os arranjos é menos significativa. Porém, havendo mais de dois níveis (como é o caso, três níveis), o planejamento Box-Behnken pode ser mais conveniente, pois não requer tantos pontos experimentais quanto o CCD para estudar os efeitos principais e de interação.
- Eficiência Experimental: O Box-Behnken é conhecido por ser mais eficiente em termos de número de pontos experimentais necessários para estimar os parâmetros do modelo em comparação com o CCD.

Assim, optou-se pela utilização de um planejamento experimental Box-Behnken, que estabeleceu a necessidade da realização de 15 ensaios. Dessa maneira, o planejamento codificado do experimento ficou conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento Box-Benhken codificado

	A	B	C
n	Ácido	Temperatura (°C)	Tempo de carbonização (min)
1	1	0	-1
2	-1	0	1
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	0	-1	1
6	0	1	-1
7	-1	1	0
8	0	1	1
9	1	0	1
10	0	-1	-1
11	0	0	0
12	-1	0	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	-1	-1	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto à conversão dos fatores, os valores correspondentes estão descritos nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 – Codificação dos ácidos

Nível	Ácido	pKa
-1	H ₃ CCOH	4,75
0	TsOH	-2,8
1	H ₂ SO ₄	-3,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Codificação das temperaturas

Nível	Temperatura
-1	900 °C
0	1.000 °C
1	1.100 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Codificação dos tempos de carbonização

Nível	Tempo de Carbonização
-1	10 min
0	20 min
1	30 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, o planejamento de experimentos deste trabalho ficou conforme apresentado no Tabela 6.

Tabela 6 – Planejamento Box-Benhken

n	A		B	C
	Ácido	pKa	Temperatura (°C)	Tempo de carbonização (min)
1	H ₂ SO ₄	-3,9	1000	10
2	H ₃ CCOH	4,75	1000	30
3	H ₂ SO ₄	-3,9	900	20
4	H ₂ SO ₄	-3,9	1100	20
5	TsOH	-2,8	900	30
6	TsOH	-2,8	1100	10
7	H ₃ CCOH	4,75	1100	20
8	TsOH	-2,8	1100	30
9	H ₂ SO ₄	-3,9	1000	30
10	TsOH	-2,8	900	10
11	TsOH	-2,8	1000	20
12	H ₃ CCOH	4,75	1000	10
13	TsOH	-2,8	1000	20
14	TsOH	-2,8	1000	20
15	H ₃ CCOH	4,75	900	20

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez planejado o experimento completo, procedeu-se a realização dos testes experimentais.

Etapa 4 – Realização dos testes experimentais: Uma vez de posse dos insumos necessários, e tendo agendado e planejado o uso dos equipamentos necessários, procedeu-se a coleta de dados. Para o caso do nosso estudo, esta etapa incluiu desde a confecção das amostras até as medições necessárias para permitir a análise do processo. A confecção das amostras

seguiu conforme o fluxograma mostrado anteriormente na Figura 21, que esclarece as oito operações envolvidas neste processo.

Na primeira operação do processo, é realizada a dissolução do surfactante, no caso o Pluronic™ F-127, com a adição de etanol e água.

Em seguida, é realizada a adição do tanino, um polifenol (substância orgânica) que combina várias ligações de hidrogênio e oxigênio.

Na terceira operação, é adicionado o formaldeído (popularmente conhecido como formol) a mistura.

Só então, de posse desta mistura base, é adicionado o ácido definido para aquela amostra (ácido acético, ácido p-toluenossulfônico ou ácido sulfúrico), até que a mistura resultante atinja o pH de valor igual a 3 (caracterizando-se dentro da faixa de mistura ácida).

Após esta etapa, procede-se a gelatinização da amostra, visando o crescimento dos grãos. Esta etapa consiste em deixar a amostra na estufa por 5 dias a uma temperatura constante de 85°C.

Após este período, a sexta etapa consiste no processo de secagem da amostra, onde a mesma é colocada num dessecador, onde fica por um período de 10 dias a uma temperatura constante de 25°C. Após esta etapa, a amostra (Figura 26) está pronta para o processo de carbonização.

Figura 26 – Amostras após o processo de secagem



Fonte: Acervo do autor.

Após esta operação de secagem, como preparação para a próxima operação, é necessário moer e triturar as amostras, de maneira que cada amostra seja formada por uma mistura sólida

homogênea. Cada uma das 15 amostras foi então triturada manualmente utilizando almofariz e pilão.

Na próxima operação, a amostra é colocada num forno tubular para ser aquecida em atmosfera inerte, obtida pela injeção de argônio no interior do tubo, até uma das 3 temperaturas analisadas neste estudo (900 °C, 1000 °C e 1100 °C). Cada amostra é colocada e tratada individualmente no forno tubular.

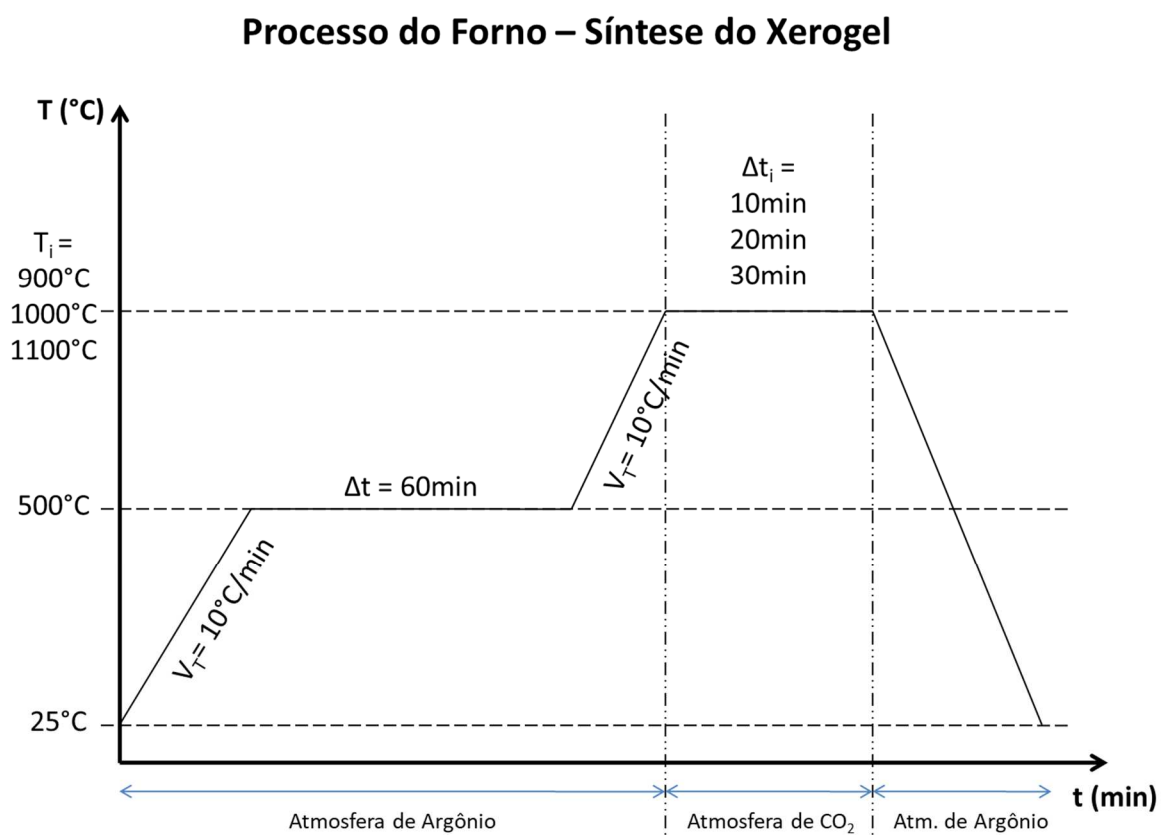
Figura 27 – Forno tubular



Fonte: Acervo do autor.

Uma vez atingida a temperatura alvo, substitui-se a atmosfera de argônio por uma atmosfera de dióxido de carbono, que permanece pelo tempo de ativação planejado para aquela amostra (10min, 20min e 30min). Esta é a etapa de carbonização, conforme mostrado na Figura 28. Este processo de carbonização remove hidrogênio e oxigênio do sólido, de modo que a matéria restante é composta principalmente de carbono. Durante a carbonização, as partículas de xerogel orgânico são aquecidas a uma taxa pré-estabelecida da temperatura ambiente até a temperatura de pirólise necessária. As partículas de xerogel são mantidas na temperatura de pirólise por um tempo especificado até que o processo de carbonização seja concluído. Uma vez concluída, esta finalizada a síntese do xerogel.

Figura 28 – Processo de carbonização no Forno Tubular



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez concluída as amostras, procedeu-se a análise das saídas a serem observadas no experimento, de maneira a permitir a determinação da função empírica adequada.

Para a análise da saída Y_I , a relação ID/IG, procedeu-se a espectroscopia Raman (Figuras 29, 30 e 31), uma técnica que permite a identificação da estrutura química do material analisado. Essas informações são extraídas a partir do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação da mesma com o material.

A relação ID/IG de intensidade das bandas D e G permite fazer uma estimativa da desordem ou defeitos da estrutura. Para a aplicação desejada para este material, é desejável que se tenha o maior número de defeitos na estrutura, de maneira a permitir uma melhor capacidade de interação com grupos funcionais (aumentando o potencial de corrente elétrica que pode ser gerada).

Figura 29 – Espectômetro Raman



Fonte. Acervo do autor.

Figura 30 – Amostra em análise no espectômetro Raman



Fonte. Acervo do autor.

Figura 31 – Espectômetro Raman – vista geral



Fonte. Acervo do autor.

Ainda, foi analisada também a outra saída (y_2), por meio do ensaio de área superficial utilizando o Método BET (Brunauer, Emmet, Teller) que, mediante a adsorção de moléculas de determinado gás – no caso nitrogênio – permite o cálculo da extensão da superfície e tamanho de poros, considerando a área ocupada por estas mesmas moléculas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O equipamento utilizado é mostrado na Figura 32. Também se trata de uma saída do tipo quanto maior, melhor.

Dessa forma, os resultados obtidos para esta saída são apresentados na Tabela 7.

Figura 32 – Analisador de Área Superficial e Porosidade – análise pelo método BET



Fonte: Acervo do autor.

Tabela 7 – Resultados do Experimento

N° do Experimento	Resultados	
	Y1 - Raman	Y2 - Superfície Específica
1	3,99	41,99
2	4,62	258,79
3	3,46	189,32
4	4,40	88,35
5	2,39	221,76
6	1,16	64,68
7	4,08	47,33
8	2,25	200,10
9	4,92	307,98
10	1,83	68,75
11	2,07	86,54
12	2,87	51,53
13	2,64	117,38
14	2,82	321,67
15	2,49	59,63

Fonte: Elaborado pelo autor.

De posse dos resultados, prosseguiu-se para a determinação das funções empíricas adequadas.

Etapa 5 – Determinação das Funções Empíricas adequadas: o próximo passo foi a determinação das funções empíricas adequadas, de maneira que representassem o processo analisado. Uma análise de regressão e análise estatística foi feita tanto para a resposta y_1 quanto para a resposta y_2 . O valor desejado para y_1 deve estar entre 1 (Limite Inferior) e 7 (Limite Superior). Os resultados da análise de regressão obtidos e análise estatística feita para a resposta y_1 usando a linguagem R são apresentados na Figura 33.

Figura 33 – Análise de regressão para y_1

```

              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  2.47615    0.23702  10.4472 2.483e-06 ***
x1           0.33875    0.17444   1.9419 0.0840478 .
x2           0.21500    0.17444   1.2325 0.2489804
x3           0.54125    0.17444   3.1028 0.0126652 *
x1^2         1.64923    0.25601   6.4421 0.0001192 ***
x2^2        -0.54327    0.25601  -2.1221 0.0628241 .
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared:  0.8752,    Adjusted R-squared:  0.8059
F-statistic: 12.62 on 5 and 9 DF,  p-value: 0.0007543

Analysis of Variance Table

Response: y
              Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
FO(x1, x2, x3) 3  3.6314   1.2105   4.9725 0.0264474
PQ(x1, x2)     2 11.7342   5.8671 24.1016 0.0002431
Residuals      9  2.1909   0.2434
Lack of fit     7  1.8843   0.2692   1.7559 0.4100087
Pure error      2  0.3066   0.1533

Stationary point of response surface:
              x1          x2          x3
-0.1026994  0.1978761  0.0000000

Stationary point in original units:
              A          T          Carb
-0.1026994 1019.7876106  20.0000000

Eigenanalysis:
eigen() decomposition
$values
[1]  1.6492308  0.0000000 -0.5432692

$vectors
      [,1] [,2] [,3]
x1      1    0    0
x2      0    0    1
x3      0    1    0

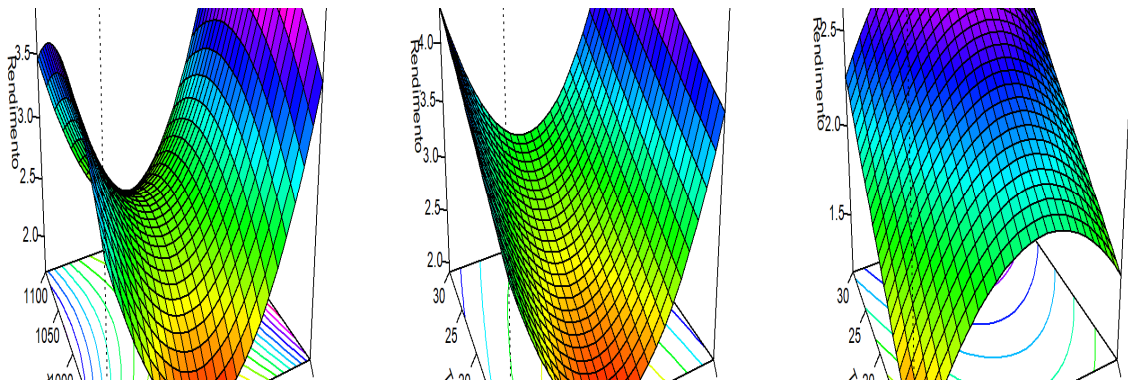
```

Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Para a resposta y_1 , os resultados mostram que 80,59% (R-quadrado ajustado) da variabilidade é explicada pela função empírica obtida para a resposta y_1 . Uma informação complementar ao R-quadrado ajustado é mostrada no teste do ANOVA, na linha “falta de ajuste” (*lack of fit*). Assim, como o p-valor foi maior que 0,05, logo o modelo não apresenta falta de ajuste.

Sobre os autovalores, há uma inversão de sinal entre eles, sendo possível constatar que a função não é côncava e nem convexa. Dessa maneira, os pontos estacionários não são de ótimo global, mas sim de um ótimo local, conforme mostra a Figura 34.

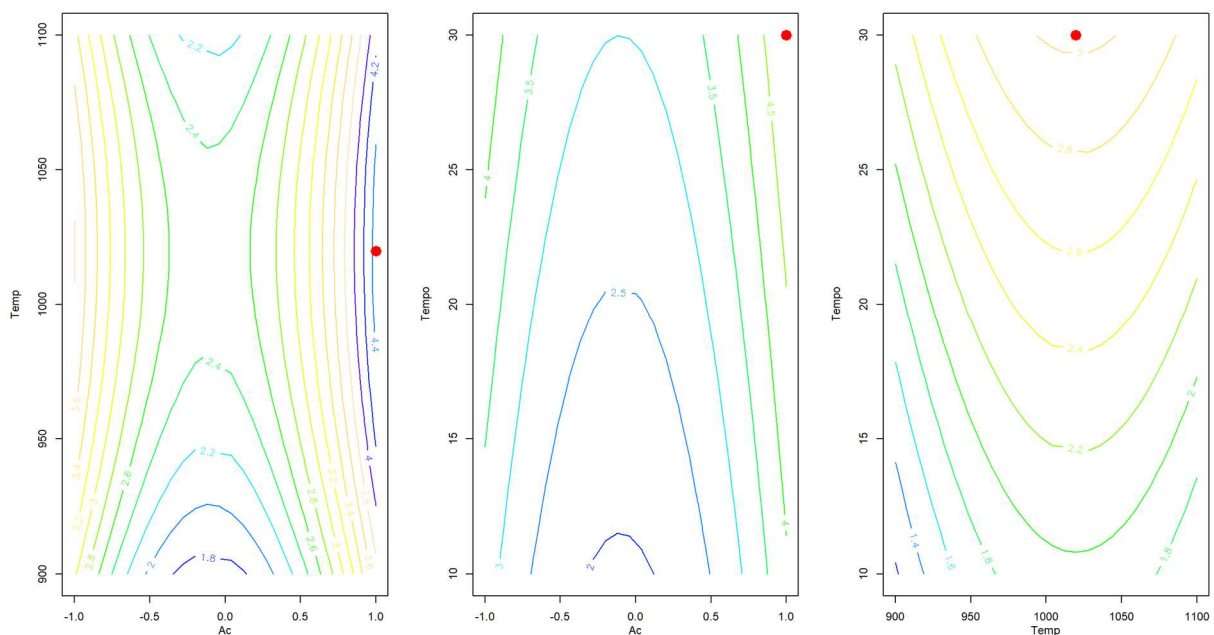
Figura 34 – Gráficos de Superfície de Resposta para y_1



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Analisando os cortes das superfícies de resposta na Figura 35, é possível verificar o comportamento das soluções e verificar graficamente a solução ótima encontrada para a otimização mono-resposta de $y_1 = 5.0267$.

Figura 35 – Gráficos de contorno para a resposta y_1



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Na Figura 35 o gráfico à esquerda, os valores ótimos para as variáveis tipo de ácido ($x_1 = \text{H}_2\text{SO}_4$) e temperatura ($x_2 = 1.019,79$). De maneira análoga, pelo gráfico central, o valor ótimo para a variável tipo de ácido ($x_1 = \text{H}_2\text{SO}_4$), sendo o valor ótimo para a variável tempo de ativação ($x_3 = 30$). E, por fim, analisando o diagrama de contorno da direita, os valores ótimos são: ($x_2 = 1.019,79$) e o tempo de ativação ($x_3 = 30$).

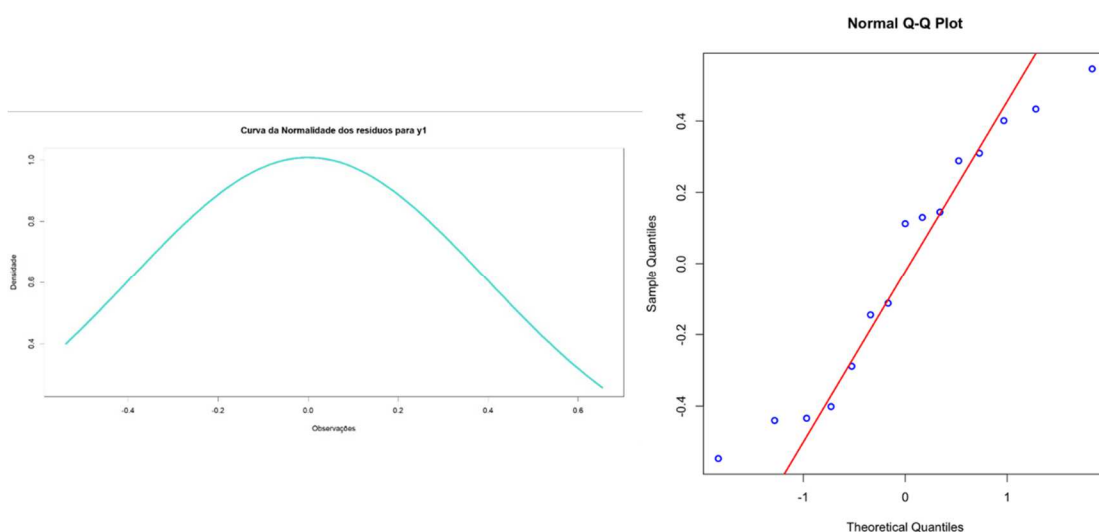
Assim, baseado nos resultados mostrados na Figura 33, a função empírica para y_1 pode ser expressa por (35):

$$y_1 = 2,47615 + 0,33875x_1 + 0,215x_2 + 0,54125x_3 + 1,64923x_1^2 - 0,54327x_2^2 \quad (35)$$

A função obtida indica uma relação não linear entre as variáveis de entrada e a variável de resposta. O termo para x_2 foi removido, pois seu coeficiente não é significativo (com um p-valor de 0.2489804, muito acima de 0,05). A análise de variância mostrou a contribuição significativa dos termos de primeira e segunda ordem para a variabilidade na variável de resposta.

Aplicamos o teste de normalidade de Shapiro-Wilk (ROYSTON, 1982), com $W = 0,92752$ e p-valor = 0,2505, os resultados permitiram que a hipótese H_0 fosse aceita, e os resíduos têm um comportamento descrito por uma distribuição de probabilidade normal, conforme mostra a Figura 36.

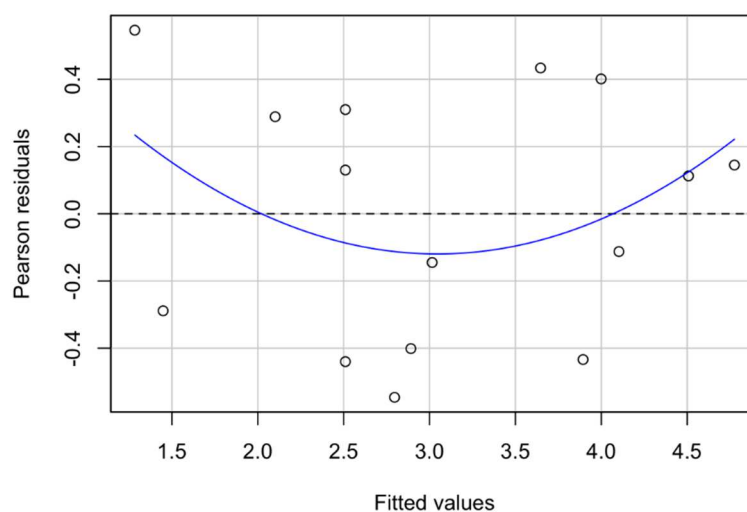
Figura 36 – Análise dos resíduos para y_1



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

A Figura 36 contempla a análise gráfica dos resíduos para os testes de homoscedasticidade e Autocorrelação residual, respectivamente. No teste de Breusch-Pagan a hipótese nula H_0 é que a variância dos resíduos é igual a zero, ou seja, os resíduos são homocedásticos. Como o p-valor foi de 0,2864, logo não se refuta a hipótese nula. Com $BP = 13,299$ e $p\text{-valor} = 0,1495$, como o $p\text{-valor}$ é maior que 0,05, há evidências suficientes para aceitar a hipótese nula de homoscedasticidade.

Figura 37 - Análise da Homocedasticidade e Autocorrelação residual para y_1



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Em seguida, foi feito o teste de Durbin-Watson para verificar se existia alguma autocorrelação residual. A hipótese alternativa do teste afirma que a autocorrelação verdadeira nos resíduos é maior que zero. Isso significa que o teste está procurando por autocorrelação positiva nos resíduos. Com $DW = 1,832$ e $p\text{-valor} = 0,4292$, a conclusão é que não há evidências estatísticas para afirmar que há autocorrelação residual (hipótese nula é aceita).

Agora, os resultados da análise de regressão obtidos e análise estatística feita para a resposta y_2 usando o *software* R são apresentados na Figura 38. O valor desejado para y_2 deve estar entre 4 (Limite Inferior) e 600 (Limite Superior).

Figura 38 – Análise de regressão para y_2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
SO(x1, x2, x3)x1      95.98      11.72   8.189 0.000179 ***
SO(x1, x2, x3)x2     -61.83      11.72  -5.275 0.001875 **
SO(x1, x2, x3)x3     171.27      11.72  14.612 6.45e-06 ***
SO(x1, x2, x3)x1:x2   -51.23      16.58  -3.090 0.021378 *
SO(x1, x2, x3)x1:x3    86.65      16.58   5.227 0.001962 **
SO(x1, x2, x3)x2:x3   -70.64      16.58  -4.262 0.005311 **
SO(x1, x2, x3)x1^2     66.04      14.36   4.601 0.003690 **
SO(x1, x2, x3)x2^2     43.83      14.36   3.053 0.022424 *
SO(x1, x2, x3)x3^2    121.53      14.36   8.466 0.000148 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 33.15 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9906,    Adjusted R-squared:  0.9766
F-statistic: 70.55 on 9 and 6 DF,  p-value: 2.146e-05

Analysis of Variance Table

Response: y
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
FO(x1, x2, x3) 3  3.6314   1.2105   3.2969 0.11592
TWI(x1, x2, x3) 3  0.3440   0.1147   0.3123 0.81653
PQ(x1, x2, x3)  3 11.7454   3.9151  10.6634 0.01301
Residuals      5  1.8358   0.3672
Lack of fit     3  1.5292   0.5097   3.3250 0.23975
Pure error      2  0.3066   0.1533

Stationary point of response surface:
      x1      x2      x3
0.2724875 0.8075658 5.3853867

Stationary point in original units:
      A      T      Carb
0.2724875 1080.7565779 73.8538671

Eigenanalysis:
eigen() decomposition
$values
[1] 1.65444822 -0.05362437 -0.55832385

$vectors
      [,1]      [,2]      [,3]
x1  0.99737086 -0.06559914 -0.03079145
x2 -0.03864649 -0.12205694 -0.99177041
x3 -0.06130098 -0.99035289  0.12427121

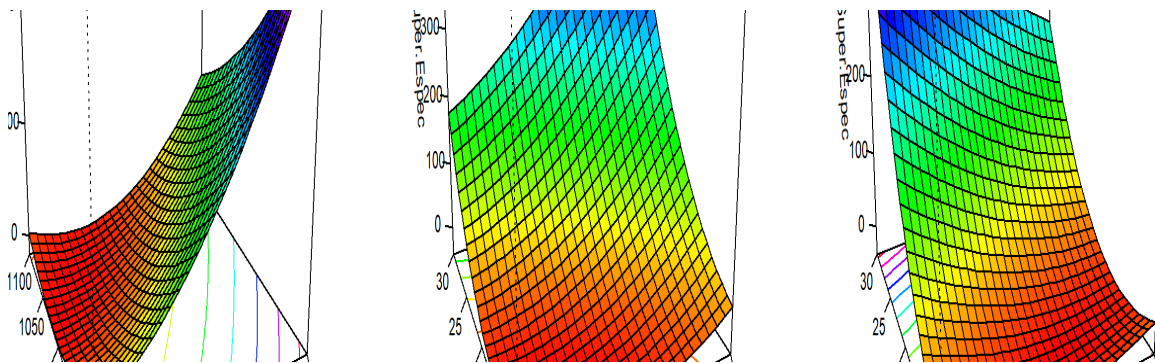
```

Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Para a resposta y_2 , os resultados mostram que 97,66% (R-quadrado ajustado) da variabilidade é explicada pela função empírica obtida para a resposta y_2 e os p -valores associados ao ajuste dos coeficientes x_1 , x_2 e x_3 .

A Figura 39 contempla os gráficos de superfície para y_2 . Como os autovalores possuem inversão de sinal, logo a função não é nem côncava e nem convexa, mas sim, um ponto de sela e, portanto, os pontos estacionários não são de ótimo global.

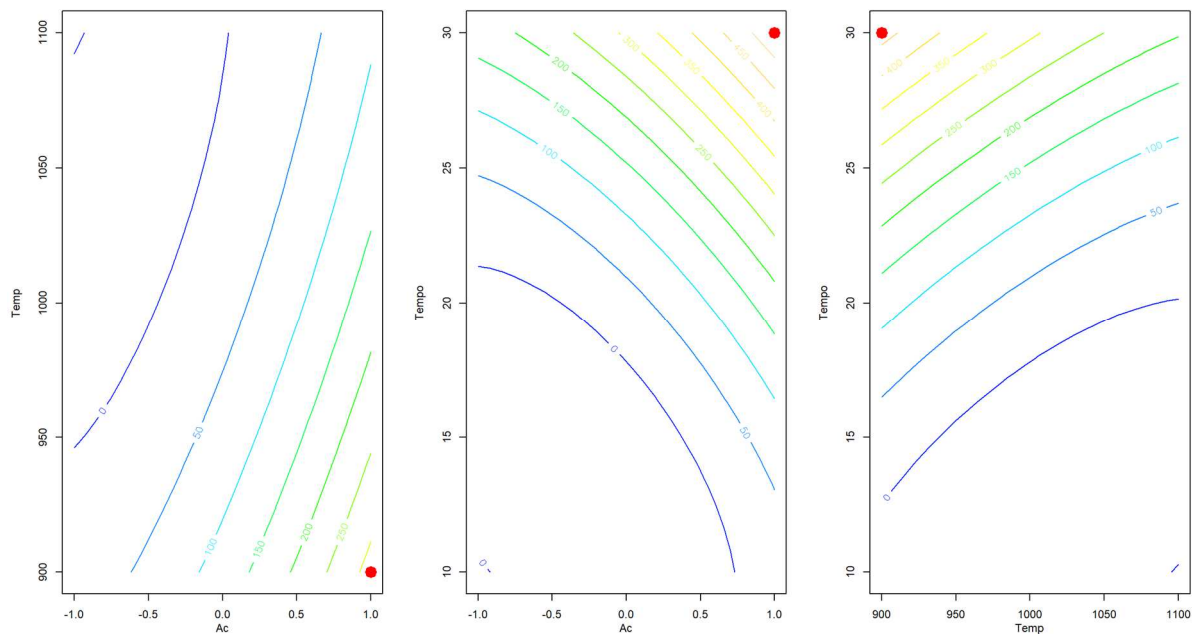
Figura 39 – Gráficos de Superfície para y_2



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Analisando os cortes das superfícies de resposta na Figura 40, é possível novamente verificar o comportamento das soluções e verificar graficamente a solução ótima encontrada, agora para a otimização monoresposta da função $y_2 = 769$.

Figura 40 – Gráficos de contornos para y_2



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

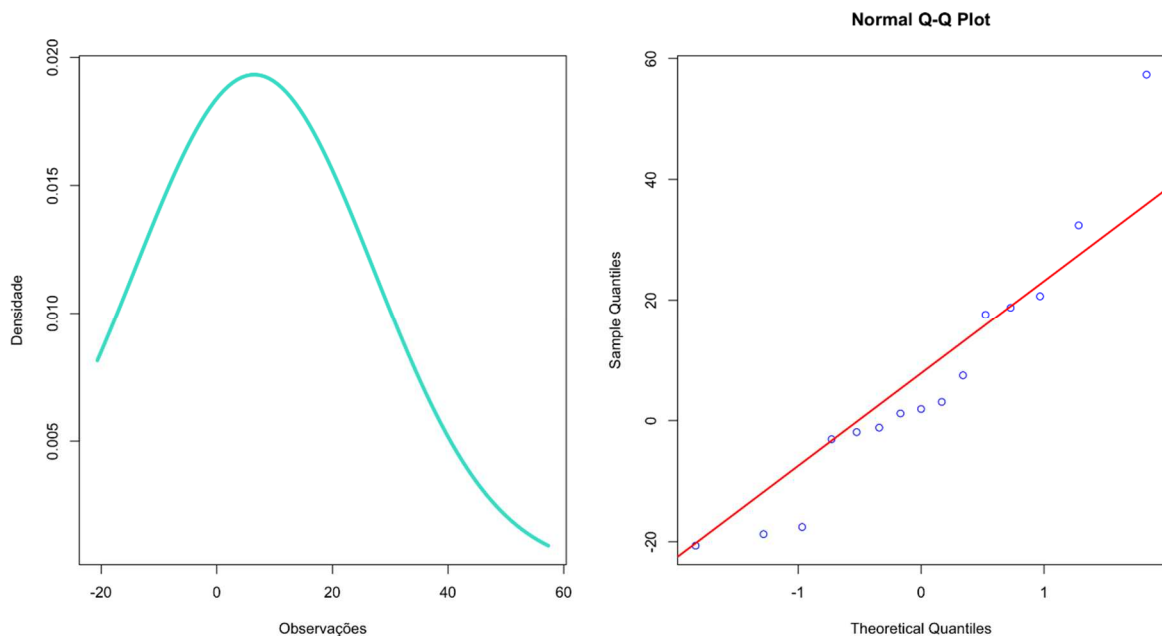
Na Figura 40, o gráfico à esquerda apresenta os valores ótimos para as variáveis tipo de ácido ($x_1 = \text{H}_2\text{SO}_4$) e temperatura ($x_2 = 900$). Similarmente, o gráfico central destaca os valores ótimos para o tipo de ácido ($x_1 = \text{H}_2\text{SO}_4$) e para o tempo de ativação ($x_3 = 30$ minutos). Por fim, o diagrama de contorno à direita analisa a interação entre a temperatura ($x_2 = 900$) e o tempo de ativação ($x_3 = 30$ minutos).

Assim, baseado nos resultados mostrados na Figura 38, a função empírica para y_2 pode ser expressa por (36):

$$y_2 = 95,98x_1 - 61,83x_2 + 171,27x_3 + 66,04x_1^2 + 43,83x_2^2 + 121,53x_3^2 - 51,23x_1x_2 + 86,65x_1x_3 - 70,64x_1x_3 \quad (36)$$

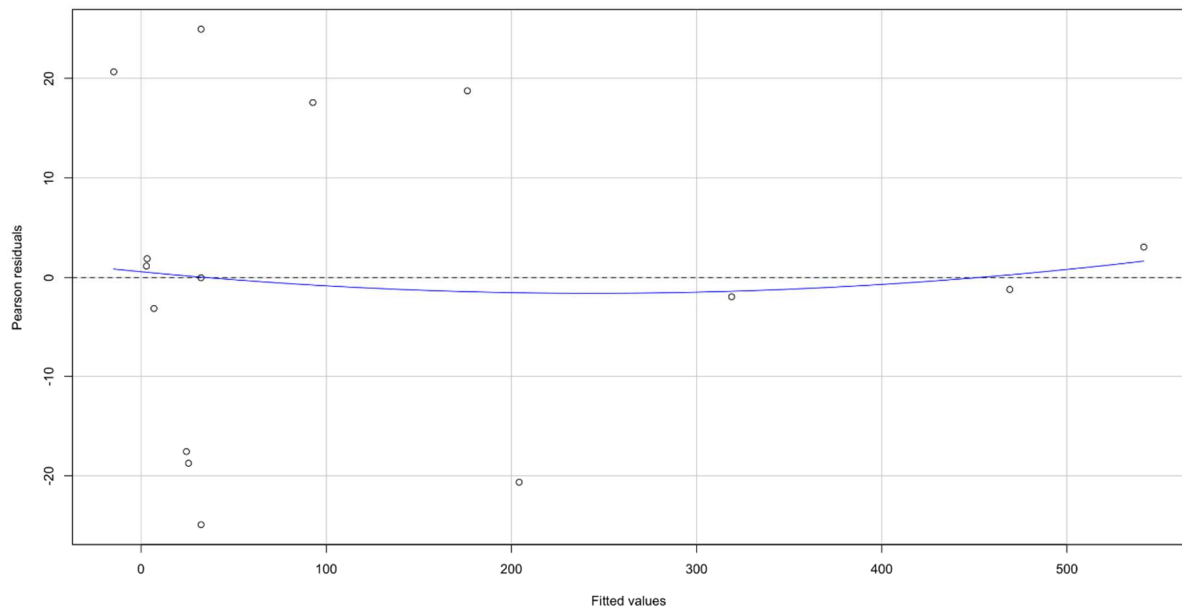
Foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk (ROYSTON, 1982), com $W = 0,92266$ e $p\text{-valor} = 0,2571$, os resultados permitiram que a hipótese H_0 fosse aceita, e os resíduos têm um comportamento descrito por uma distribuição de probabilidade normal, conforme Figura 41.

Figura 41 – Análise dos resíduos para y_2



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

Observe-se que, na Figura 42, a análise de resíduo apresentou um comportamento e variância constante (homocedasticidade foi atendida) (MONTGOMERY, 2020; ROYSTON, 1995).

Figura 42 – Análise dos Resíduos para a resposta y_2 

Fonte: Elaborado pelo autor utilizando Linguagem R.

De maneira análoga, o teste de Breusch-Pagan verificou a heterocedasticidade nos resíduos do modelo de regressão. Com $B = 1,8114$ e $p\text{-valor} = 0,9863$, como o $p\text{-valor}$ é maior que 0,05, há evidências suficientes para aceitar a hipótese nula de homoscedasticidade. Assim, o teste de Breusch-Pagan corrobora o teste de Shapiro-Wilk.

Em seguida, foi feito o teste de Durbin-Watson para verificar se existia alguma autocorrelação residual. A hipótese alternativa do teste afirma que a autocorrelação verdadeira nos resíduos é maior que zero. Isso significa que o teste está procurando por autocorrelação positiva nos resíduos. Com $DW = 2,0395$ e $p\text{-valor} = 0,3327$, a conclusão é que não há autocorrelação nos resíduos (hipótese nula é aceita).

Etapa 6 – Otimização e Cenários Otimizados: Para a otimização, foi necessário obter a função empírica aglutinada. O método de aglutinação aplicado foi o *Desirability*. Para a aplicação deste método, a equação (30), referente à Maximização da resposta, foi usada para transformar as equações para cada variável de resposta y_i em funções de utilidade individuais. Depois disso, a equação (34) foi utilizada para determinar o valor para a função de utilidade global, que permite atribuir pesos (w_s) para cada função de utilidade (d_s). Assim, consideram-se as equações (35), (36), (37 e (38).

Foram usados os seguintes parâmetros para normalizar as funções para $y_1 = (L = 1 \text{ e } U = 7)$ e $y_2 = (L = 4 \text{ e } U = 600)$.

$$d_i = \begin{cases} 0, & \hat{Y} < LSL \\ \left(\frac{\hat{Y}-L}{U-L}\right)^R, & L \leq \hat{Y}_i \leq U_i \\ 1, & \hat{Y} > U_i \end{cases} \quad (30)$$

$$y_1 = 2,47615 + 0,33875x_1 + 0,215x_2 + 0,54125x_3 + 1,64923x_1^2 - 0,54327x_2^2 \quad (35)$$

$$y_2 = 95,98x_1 - 61,83x_2 + 171,27x_3 + 66,04x_1^2 + 43,83x_2^2 + 121,53x_3^2 - 51,23x_1x_2 + 86,65x_1x_3 - 70,64x_1x_3 \quad (36)$$

s.a:

$$-1 \leq x_i \leq 1 \quad (37)$$

$$x_1 \in Z \quad (38)$$

A variável x_1 pertence ao domínio dos conjuntos dos números inteiros.

Dessa forma, foram verificados cinco cenários de distribuição de peso para a realização da otimização:

- Cenário 1: $w_1 = 0,1\%$ de peso para y_1 e $w_2 = 99,9\%$ de peso para y_2 ;
- Cenário 2: $w_1 = 99,9\%$ de peso para y_1 e $w_2 = 0,1\%$ de peso para y_2 ;
- Cenário 3: $w_1 = 50\%$ de peso para y_1 e $w_2 = 50\%$ de peso para y_2 ;
- Cenário 4: $w_1 = 75\%$ de peso para y_1 e $w_2 = 25\%$ de peso para y_2 ;
- Cenário 5: $w_1 = 25\%$ de peso para y_1 e $w_2 = 75\%$ de peso para y_2 .

Para a escolha dos cenários, foi considerado o caráter investigativo do desenvolvimento tecnológico analisado, e assim julgou-se interessante saber de que maneira a otimização se comportaria se uma das duas respostas for considerada mais interessante que a outra, em algum momento no futuro.

As otimizações foram executadas utilizando algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) não-linear. Os resultados da otimização são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da otimização para os cinco cenários analisados

Cenário	W ₁	W ₂	X ₁	X ₂ (°C)	X ₃ (min)	d ₁ (%)	d ₂ (%)	y ₁	y ₂	D(%)
1	0,001	0,999	H ₂ SO ₄	970,25	30,00	64,89	100,00	4,89	600,00	99,96
2	0,999	0,001	H ₂ SO ₄	1.019,66	30,00	67,11	84,40	5,03	507,04	67,13
3	0,5	0,5	H ₂ SO ₄	970,25	30,00	64,89	100,00	4,89	600,00	80,55
4	0,75	0,25	H ₂ SO ₄	977,58	30,00	65,50	97,46	4,93	584,86	72,34
5	0,25	0,75	H ₂ SO ₄	970,25	30,00	64,89	100,00	4,89	600,00	89,75

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como os cenários 3 e 5 obtiveram resultados idênticos ao do cenário 1, foram considerados então três cenários para proceder ao experimento de validação, a ser realizado na próxima etapa.

Etapa 7 – Realização do experimento de confirmação: foram conduzidos três experimentos de validação, referentes aos dados da otimização obtidos para os cenários 1, 2 e 4. Os experimentos utilizaram os dados para as variáveis x_1 , x_2 e x_3 conforme indicado nos resultados dos cenários otimizados. O resultado dos mesmos é apresentado na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Resultados dos experimentos de validação

Cenário	X ₁	X ₂ (°C)	X ₃ (min)	Y ₁	Y ₂
1	H ₂ SO ₄	970,25	30,00	3,912	498,69
2	H ₂ SO ₄	1019,66	30,00	4,375	579,34
4	H ₂ SO ₄	977,58	30,00	4,364	551,73

Fonte: Elaborado pelo autor.

Etapa 8 – Validação Estatística: a validação estatística foi executada para evidenciar que as soluções encontradas foram devidamente validadas, estando o modelo apto para adoção pela instituição. Neste trabalho, uma vez que o objetivo foi otimizar o desenvolvimento do componente xerogel de maneira a criar um modelo que permita agilizar as próximas etapas deste desenvolvimento (como investigação de outras variáveis, etc.), a etapa “Controlar” se define por conseguir estabelecer que o modelo obtido é confiável, podendo ser usado de maneira consistente em outras simulações e otimizações.

Para tanto, foi estimado o intervalo da predição, que é uma medida que nos dá uma ideia da incerteza associada às previsões feitas pelo modelo estatístico. Ele indica a faixa na qual espera-se que uma nova observação caia com uma determinada probabilidade, dadas as observações e a incerteza do modelo. Assim, o intervalo de predição em modelos de regressão

é uma estimativa que busca fornecer um intervalo dentro do qual se espera que um novo valor observado se encontre, com um determinado nível de confiança.

Diferente do intervalo de confiança, que é focado nos parâmetros estimados do modelo (como a média da população), o intervalo de predição leva em conta a variabilidade dos dados e é utilizado para prever onde um único novo ponto de dados pode cair, considerando a incerteza inerente.

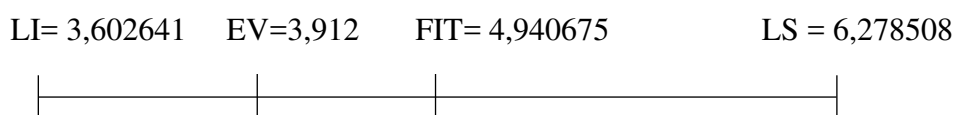
Os intervalos de predição são particularmente úteis em cenários práticos onde se deseja fazer futuras observações e se quer ter uma medida da incerteza associada a essas previsões.

Analizando a saída do intervalo de predição para as funções y_1 e y_2 , temos que:

Para a função y_1 :

- A previsão pontual é de aproximadamente 4,940575.
- O limite inferior do intervalo de confiança é 3,602641.
- O limite superior do intervalo de confiança é 6,278508.

Assim, por exemplo, à título de ilustração, como resultado da função y_1 no Cenário 1 temos:



Isso significa que, com base nas observações e na incerteza do modelo da função y_1 , espera-se que uma nova observação tenha um valor em torno de 4,940575, como valor mais esperado, e que a faixa esperada para essa observação esteja entre 3,602641 e 6,278508. O resultado do experimento de validação, por sua vez, se situou dentro do intervalo esperado.

Para a função y_2 :

- A previsão pontual é de aproximadamente 580,0085.
- O limite inferior do intervalo de confiança é 472,224.
- O limite superior do intervalo de confiança é 687,793.

Da mesma forma, com base nas observações e na incerteza do modelo da função y_2 , espera-se que uma nova observação tenha um valor em torno de 580,0085, como valor esperado, e que a faixa esperada para essa observação esteja entre 472,224 e 687,793. Utilizando o mesmo conceito gráfico mostrado anteriormente, observa-se o intervalo de predição e o resultado da função y_2 no Cenário 1:

LI= 472,224 EV=498,69 FIT= 580,0085 LS = 687,793



Dessa forma, os resultados para y_1 e y_2 obtidos nos três experimentos de validação se encontram dentro dos limites estimados.

Etapa 9 – Conclusões Gerenciais: diante dos resultados observados, foi possível concluir que os modelos encontrados para y_1 e y_2 obtidos a partir da aplicação da RSM com arranjo Box-Behnken são aplicáveis. Apesar de ainda não apresentarem um comportamento totalmente explicável pelo modelo, o mesmo foi capaz de predizer quais seriam os resultados dos experimentos de validação dentro do intervalo de confiança estimado.

Etapa 10 – Implementar melhores soluções: a partir dos modelos obtidos para as funções y_1 e y_2 , a equipe de especialistas da instituição acredita que será possível desenvolver novas pesquisas sobre o material analisado usando como base tais modelos, e incluindo na sua análise outros aspectos críticos para o desempenho do material.

4 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES FUTURAS PESQUISAS

4.1 VERIFICAÇÃO DOS OBJETIVOS E RESPOSTAS ÀS QUESTÕES DE PESQUISA

Nesta tese, uma nova abordagem utilizando o *framework* do DMAIC foi proposta para o desenvolvimento de células a combustível para aplicações espaciais. O procedimento, conforme detalhamento feito na Seção 3 deste trabalho, abordou um problema real utilizando o *framework* do DMAIC para o planejamento deste processo de desenvolvimento, levando a planejar antecipadamente todas as etapas e as necessidades de cada uma destas etapas.

Ainda, foi utilizada a RSM com a função *Desirability*, com o algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG). Para explicar a abordagem proposta, foi realizada a aplicação das mesmas num caso real de desenvolvimento tecnológico no setor espacial brasileiro.

Para esta aplicação real, foram realizados 15 (quinze) experimentos planejados utilizando o arranjo Box-Behnken, envolvendo duas funções a serem aglutinadas pelo método da função *Desirability*), com cinco combinações de pesos. Ademais, foi realizada a verificação para validação dos resultados obtidos pelos modelos.

A partir dos procedimentos realizados, foi possível verificar a resposta aos objetivos específicos propostos:

- Foi possível constatar que houve vantagem em planejar o processo de desenvolvimento estudado aplicando a Metodologia Seis Sigma (DMAIC). A cuidadosa investigação de como deveria ser conduzida cada etapa com base nos preceitos do *framework* DMAIC permitiu planejar e antecipar muitos dos percalços que poderiam aparecer ao longo deste processo. Ainda, possibilitou considerar quais seriam as opções adequadas para a medição dos resultados a serem analisados. Somando isso ao trabalho completo, a aplicação do DMAIC tornou viável a criação de uma documentação sobre esta etapa do ciclo de desenvolvimento desta tecnologia, o que possibilita continuar progredindo.
- A aplicação da RSM tornou viável uma análise imparcial do processo. Até então, o grupo de especialistas envolvido estava realizando este desenvolvimento em experimentos que alteravam um fator por vez, analisando apenas os aspectos químicos *per se*, sem conhecer as vantagens da aplicação deste método estatístico, tanto para aumentar a eficiência da fase de execução de experimentos quanto também para possibilitar uma análise pragmática dos dados obtidos, observando inclusive a interação entre os fatores e seu impacto nos resultados.

- Diante de todas estas mudanças na maneira como se realizava o desenvolvimento tecnológico, foi possível otimizar o processo de desenvolvimento da célula combustível, utilizando menos recursos para a execução dos experimentos.
- O experimento foi validado estatisticamente por meio do experimento de validação, no qual três cenários obtidos a partir dos modelos de regressão otimizados para as funções y_1 e y_2 foram testados empiricamente. Utilizando os arranjos a partir dos valores de x_1 , x_2 e x_3 , os experimentos tiveram como resultados valores dentro do intervalo de confiança de predição estimado, validando estatisticamente o procedimento proposto.

No que se refere às questões de pesquisa definidas na Seção 1.1, as seguintes respostas puderam ser estabelecidas:

- Referente a 1ª Pergunta: Sim, pois foi possível estabelecer um *roadmap* do ciclo de desenvolvimento tecnológico de uma célula combustível para o setor espacial. Além disso, obrigou-se o estabelecimento de um fluxograma de processo claro que permitisse a todos os envolvidos enxergar e participar do processo.
- Referente a 2ª Pergunta: A utilização do DMAIC em conjunto com a RSM tem por impacto possibilitar uma abordagem mais pragmática e ainda mais robusta do problema em questão. Isso ocorre porque, ao mesmo tempo que o DMAIC permite enxergar claramente o processo analisado (o que de fato é necessário para um correto levantamento dos fatores a serem considerados para o RSM), a RSM traz uma maior capacidade de avaliação do processo, uma vez que traz ferramentas estatísticas para esta abordagem, tornando possível alcançar melhores resultados de maneira mais rápida e econômica.
- Referente a 3ª Pergunta: A possibilidade existe, e é viável, como foi possível mostrar neste trabalho. Muitos obstáculos puderam ser removidos de maneira antecipada. Mesmo assim, situações extremas ocorreram (pandemia, esgotamento total de insumos em alguns momentos) além do planejado, mas mesmo assim foi possível completar o procedimento. Além disso, de posse de informações claras sobre o processo de desenvolvimento, foi mais fácil para a equipe de especialistas pleitear prioridade na busca por recursos e verbas junto a Alta Direção da instituição.
- As vantagens percebidas são:

- maior clareza de comunicação com os demais *stakeholders* da instituição, permitindo uma maior dinâmica de troca de informações e tomada de decisões.
- Maior robustez na análise do processo, uma vez que se viabiliza uma análise estruturada do processo, a qual é robustecida pela aplicação de técnicas de otimização.
- Quebra de paradigma no desenvolvimento de tecnologias, uma vez que permite a realização de experimentos com base em dados e resultados, e ferramentas estatísticas, permitindo enxergar de maneira mais imparcial as características do processo analisado.
- Levou também a uma necessidade de integração maior entre as partes envolvidas, tendo por consequência um maior nivelamento (padronização) do conhecimento do processo como um todo para todos os envolvidos.

4.2 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DA PESQUISA

Como conclusão a este estudo, recomenda-se que o método aqui estabelecido seja aplicado em outros experimentos que tenham por objetivo uma inovação tecnológica que necessite avançar rápido da investigação até a implementação, e que por consequência demande que seja desenvolvido um nível de conhecimento além do disponível no momento para aquele grupo ou nação.

Ainda, sugere-se que este procedimento siga o princípio da melhoria contínua, ou seja, que este ciclo relatado neste trabalho seja repetido continuamente permitindo alcançar patamares cada vez melhores de conhecimento e qualidade. Dessa maneira, é interessante que o desenvolvimento de células a combustível para aplicações espaciais continue se utilizando deste procedimento para obter resultados ainda melhores, e também para investigar outras características do processo.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAZEK, G. M. *et al.* 3D Nanohybrid of MoS₂ nanocoils functionalized carbon xerogels for methanol electro-oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 921, p. 166077, nov. 2022.
- ABRAHAM, B.; BOX, G. E. P. Deterministic and forecast-adaptive time-dependent models. **Journal of the Royal Statistical Society Series C (Applied Statistics)**, London, v. 27, p. 120-130, 1978.
- ADEOGUN, A. I.; BHAGAWATI, P. B.; SHIVAYOGIMATH, C. B. Pollutants removals and energy consumption in electrochemical cell for pulping processes wastewater treatment: artificial neural network, response surface methodology and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, London, v. 281, p. 111897, dec. 2021.
- ANDERSSON, R. *et al.* Lean Six Sigma strategy in telecom manufacturing. **Industrial Management and Data Systems**, Wembley, v. 114, n. 6, p. 904–921, jul. 2014.
- ANTONY, J. **Design of Experiments for engineers and scientists**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- ASSAREH, E. *et al.* New optimized configuration for a hybrid PVT solar/electrolyzer/absorption chiller system utilizing the response surface method as a machine learning technique and multi-objective optimization. **Energy**, Oxford, v. 281, p. 128309, out. 2023.
- ASSAREH, E. *et al.* Optimization of a solar energy system integrating cooling, hot water, and power units in Australian cities: A climate-based analysis and cost-efficiency investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 49, p. 353–375, jan. 2024.
- BABAKI, M. *et al.* Process optimization for biodiesel production from waste cooking oil using multi-enzyme systems through response surface methodology. **Renewable Energy**, Oxford, v. 105, p. 465–472, mai. 2017.
- BARBETTA, P. A. **Construção de modelos para médias e variâncias na otimização experimental de produtos e processos**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007.
- BERTRAND, J. W. M.; FRANSOO, J. C. Operations management research methodologies using quantitative modeling. **International Journal of Operations & Production Management**, Bradford, v. 22, n. 2, p. 241-264, 2002.
- BOBADILLA, M. C. *et al.* An improvement in biodiesel production from waste cooking oil by applying thought multi-response surface methodology using desirability functions. **Energies**, Paris, v. 10, n. 1, 2017.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**, London, v. 13, n. 1, p. 1–45, 1951.

BOYLAN, G. L.; GOETHALS, P. L.; RAE CHO, B. Robust parameter design in resource-constrained environments: an investigation of trade-offs between costs and precision within variable processes. **Applied Mathematical Modelling**, New York, v. 37, n. 4, p. 2394–2416, 2013.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, n. 2, fev. 1938.

CABALLERO, R. *et al.* Stochastic approach versus multiobjective approach for obtaining efficient solutions in stochastic multiobjective programming problems. **European Journal of Operational Research**, Amsterdam, v. 158, n. 3, p. 633–648, 2004.

CAO, Y. *et al.* Combined heat and power system based on a proton conducting SOFC and a supercritical CO₂ Brayton cycle triggered by biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, n. 8, p. 5439–5452, jan. 2022.

CHAKRAVORTY, S. S. Six Sigma programs: an implementation model. **International Journal of Production Economics**, Amsterdam, v. 119, n. 1, p. 1–16, mai. 2009.

CHANG, C. H.; PAL, N.; LIN, J. J. A revisit to test the equality of variances of several populations. **Communications in Statistics: Simulation and Computation**, New York, v. 46, n. 8, p. 6360–6384, set. 2017.

CHEN, K. *et al.* Multi-objective optimization of gradient gas diffusion layer structures for enhancing proton exchange membrane fuel cell performance based on response surface methodology and non-dominated sorting genetic algorithm-III. **Energy**, Oxford, v. 288, fev. 2024.

CHEN, Y.; CHAN, C. K.; LEUNG, B. P. K. An analysis of three-level orthogonal saturated designs. **Computational Statistics and Data Analysis**, Amsterdam, v. 54, n. 8, p. 1952–1961, ago. 2010.

CHEN, Z. *et al.* Multi-objective optimization of proton exchange membrane fuel cells by RSM and NSGA-II. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 277, fev. 2023.

CHENG, J. *et al.* Optimization of uncertain structures with interval parameters considering objective and feasibility robustness. **Chinese Journal of Mechanical Engineering**, Beijing, v. 31, n. 1, p. 38, 2018.

CITYBABU, G.; YAMINI, S. Lean Six Sigma and Industry 4.0: a bibliometric analysis and conceptual framework development for future research agenda. **International Journal of Productivity and Performance Management**, Leeds, v. 73, n. 5, p. 1502–1534, 2023.

CORONADO, M.; SEGADÃES, A. M.; ANDRÉS, A. Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 101, p. 390–400, 2014.

- CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents. **Journal of Materials Science**, London, v. 43, n. 2, p. 696-701, 2008.
- DELLINO, G.; KLEIJNEN, J. P. C.; MELONI, C. Robust optimization in simulation: Taguchi and Response Surface Methodology. **International Journal of Production Economics**, Amsterdam, v. 125, n. 1, p. 52–59, 2010.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214–219, out. 1980.
- DESCHAMPS, F. L. *et al.* A practical method to characterize proton exchange membrane fuel cell catalyst layer topography: application to two coating techniques and two carbon supports. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 695, fev. 2020.
- EICHFELDER, G.; KRÜGER, C.; SCHÖBEL, A. Decision uncertainty in multiobjective optimization. **Journal of Global Optimization**, Dordrecht, v. 69, n. 2, p. 485–510, 2017.
- ELBOUGHDIRI, N. *et al.* Using response surface methodology for multi-objective optimization of an efficient/clean combined heating/power system based on sugarcane bagasse gasification for environmental sustainability. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 182, p. 197–209, fev. 2024.
- ENAYATIZADE, H.; ARJOMAND, A.; AHMADI, M. H. Design and multi-scenario optimization of a hybrid power system based on a working gas turbine: energy, exergy, exergoeconomic and environmental evaluation. **Energy Reports**, v. 8, p. 12916–12943, nov. 2022.
- FLIEGE, J.; KAPARIS, K.; KHOSRAVI, B. Operations research in the space industry. **European Journal of Operational Research**, Amsterdam, v. 217, n. 2, p. 233–240, 2012.
- GANSTERER, M.; ALMEDER, C.; HARTL, R. F. Simulation-based optimization methods for setting production planning parameters. **International Journal of Production Economics**, Amsterdam, v. 151, p. 206–213, 2014.
- GEORGE, M. *et al.* **Lean Six Sigma pocket toolbox**. New York: McGraw-Hill, 2005.
- GHASABEHI, M.; JABBARY, A.; SHAMS, M. Cathode side transport phenomena investigation and multi-objective optimization of a tapered parallel flow field PEMFC. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 265, ago. 2022.
- GHORBANZADE ZAFERANI, S. P. *et al.* Prediction and optimization of sustainable fuel cells behavior using artificial intelligence algorithms. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 52, p. 746–766, jan. 2024.
- GLEESON, F. *et al.* Improving manufacturing productivity by combining cognitive engineering and lean-six sigma methods. **Procedia CIRP**, Oxford, v. 81, p. 641-646, 2019.
- GOUPY, J.; LEE, C. **Introduction to Design of Experiments with JMP examples**. 3rd ed. Cary: Sas Inst., 2007.

HADAVI, H. *et al.* Hybrid multi-objective optimization and thermo-economic analysis of a multi-effect desalination unit integrated with a fuel cell-based trigeneration system. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 407, jun. 2023.

HARIDY, S.; GOUDA, S. A.; WU, Z. An integrated framework of Statistical Process Control and Design of Experiments for optimizing wire electrochemical turning process. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, London, v. 53, n. 1–4, p. 191–207, mar. 2011.

HOOGERS, G. **Fuel cell technology handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003.

JAVED, U. *et al.* Optimization of HNO₃ leaching of copper from old AMD Athlon processors using Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Management**, London, v. 211, p. 22–27, 2018.

JIN, H. *et al.* Nitrogen-doped carbon xerogel: a novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. **Energy and Environmental Science**, Oxford, v. 4, n. 9, p. 3389–3394, set. 2011.

JIN, H. *et al.* Nitrogen-doped carbon xerogels as novel cathode electrocatalysts for oxygen reduction reaction in direct borohydride fuel cells. **Electrochimica Acta**, New York, v. 222, p. 438–445, dez. 2016.

JOHNSON, R. T. *et al.* Designed experiments for the defense community. **Quality Engineering**, New York, v. 24, n. 1, p. 60–79, jan. 2012.

JURAN, J. M.; DE FEO, J. A. **Juran's quality handbook**. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2010.

KHURI, A. I.; MUKHOPADHYAY, S. Response Surface Methodology. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, Amsterdam, v. 2, n. 2, p. 128–149, 2010.

KIEFER, R. L. *et al.* The effects of UV radiation on several high-performance polyimide composites. **Polymer International**, London, v. 48, n. 10, p. 1042–1045, out. 1999.

KIM, K. *et al.* A hybrid multi-level optimization approach for the dynamic synthesis/design and operation/control under uncertainty of a fuel cell system. **Energy**, Oxford, v. 36, n. 6, p. 3933–3943, 2011.

KÖKSOY, O.; DOGANAKSOY, N. Joint optimization of mean and standard deviation using response surface methods. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 35, n. 3, p. 239–252, 2003.

KONG, Y. S. *et al.* Determining optimal suspension system parameters for spring fatigue life using design of experiment. **Mechanics and Industry**, Les Ulis, v. 20, n. 6, 2019.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

LAWSON, J. **Design and analysis of experiments with SAS**. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC; 2010.

LIAO, H. T. *et al.* Using a d-optimal mixture design to study the thermal properties of short glass fiber- and polytetrafluoroethylene-reinforced polycarbonate composites. **Neural Computing and Applications**, v. 24, n. 3–4, p. 833–844, 2014.

LINARDI, M. **Introdução a ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.

LINDERMAN, K. *et al.* Six Sigma: a goal-theoretic perspective. **Journal of Operations Management**, London, v. 21, n. 2, p. 193–203, 2003.

LIU, S. *et al.* The key role of metal dopants in nitrogen-doped carbon xerogel for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 269, p. 225–235, dez. 2014.

LIU, S. H.; LIN, H. H. Enhancement of isopropanol removal with concomitant power generation by microbial fuel cells: optimization of deoxidizing composite anodes using response surface methodology. **Chemosphere**, Oxford, v. 286, jan. 2022.

MANSY, H. E.; KHEDR, M. H.; ABDELWAHAB, A. Palladium functionalized carbon xerogel nanocomposite for oxygen reduction reaction. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 313, fev. 2024.

MARQUES, H. R. *et al.* **Metodologia da pesquisa e do trabalho científico**. 4. ed. Campo Grande: UCDB, 2014.

MASUD RANA, M. *et al.* Empirical modeling of micromechanical bending process of vertically aligned carbon nanotube forest using response surface methodology. **Cogent Engineering**, Oxford, v. 4, n. 1, 2017.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.

MENEZES, R. *et al.* Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies. **Waste Management and Research**, London, v. 27, n. 1, p. 78–86, 2009.

MENEZES, R. R. *et al.* Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 28, n. 16, p. 3027–3039, 2008.

MERCIER, Q.; POIRION, F.; DÉSIDÉRI, J. A. A stochastic multiple gradient descent algorithm. **European Journal of Operational Research**, Amsterdam, v. 271, n. 3, p. 808–817, 2018.

MIGUEL, P. A. C. **Metodologia de pesquisa em engenharia de produção e gestão de operações**. 2. ed. São Paulo: Elsevier, 2011.

- MOJAVER, P.; KHALILARYA, S.; CHITSAZ, A. Multi-objective optimization using response surface methodology and exergy analysis of a novel integrated biomass gasification, solid oxide fuel cell and high-temperature sodium heat pipe system. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 156, p. 627–639, jun. 2019.
- MOJAVER, P.; KHALILARYA, S.; CHITSAZ, A. Multi-objective optimization and decision analysis of a system based on biomass fueled SOFC using couple method of entropy/VIKOR. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 203, jan. 2020.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2012.
- MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- MORENO, A. H. *et al.* Carbonisation of resorcinol-formaldehyde organic xerogels: Effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Oxford, v. 100, p. 111–116, 2013.
- MORENO-VILET, L. *et al.* Assessment of sugars separation from a model carbohydrates solution by nanofiltration using a design of experiments (DoE) methodology. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 131, p. 84–93, jun. 2014.
- MÜLLER, A. L. H. *et al.* Design of experiments and method development. **Solid-Phase Extraction**, Oxford, p. 589–608, jan. 2020.
- MURAOKA, I. *et al.* Stochastic spacecraft thermal design optimization with low computational cost. **Journal of Spacecraft and Rockets**, New York, v. 43, n. 6, p. 1248–1260, 2006.
- MYERS, R. H. *et al.* Response Surface Methodology: a retrospective and literature survey. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 36, n. 1, p. 53–78, 2004.
- NASA. **NASA-DARPA will test nuclear engine for future Mars missions**. Houston, 2023. Disponível em: <https://www.nasa.gov/news-release/nasa-darpa-will-test-nuclear-engine-for-future-mars-missions/>. Acesso em: 14 set. 2023.
- NAYAK, M. G.; VYAS, A. P. Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology. **Renewable Energy**, Oxford, v. 138, p. 18–28, aug. 2019.
- NUNES, I. L. Integration of Ergonomics and Lean Six Sigma: a model proposal. **Procedia Manufacturing**, Oxford, v. 3, p. 890–897, 2015.
- OLIVEIRA, F. A. *et al.* Portfolio optimization using Mixture Design of Experiments: Scheduling trades within electricity markets. **Energy Economics**, Guildford, v. 33, n. 1, p. 24–32, 2011.
- OYEJOLA, B. A.; NWANYA, J. C. Selecting the right Central Composite Design. **International Journal of Statistics and Applications**, Rosemead, v. 5, n. 1, p. 21–30, 2015.

PALMERIO, A. F. **Introdução à tecnologia de foguetes**, São José dos Campos: SindCT, 2016.

PANDIT, A. V. *et al.* Modeling of liquid propellant combustion chamber. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 207–208, p. 151–166, 2012.

PARNIANIFARD, A. *et al.* Trade-off in robustness, cost and performance by a multi-objective robust production optimization method. **International Journal of Industrial Engineering Computations**, Vancouver, v. 10, n. 1, p. 133–148, 2019.

RAHIMI-ESBO, M. *et al.* Performance investigation of a standalone renewable energy system using response surface methodology (RSM): 4E analysis and multi-objective optimization. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 299, jan. 2024.

RAISINGHANI, M. S. *et al.* Six Sigma: concepts, tools, and applications. **Industrial Management and Data Systems**, v. 105, n. 4, p. 491–505, 2005.

RAJAN, A. *et al.* Parameter optimization of polymer electrolyte membrane fuel cell using moment-based uncertainty evaluation technique. **Journal of Energy Storage**, Oxford, v. 15, p. 8–16, 2018.

ROY, D. Performance evaluation of a novel biomass-based hybrid energy system employing optimisation and multi-criteria decision-making techniques. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Oxford, v. 42, dez. 2020.

ROY, D. *et al.* Multi-objective optimisation of a power generation system integrating solid oxide fuel cell and recuperated supercritical carbon dioxide cycle. **Energy**, Oxford, v. 281, out. 2023.

ROY, D. Multi-objective optimization of biomass gasification based combined heat and power system employing molten carbonate fuel cell and externally fired gas turbine. **Applied Energy**, London, v. 348, out. 2023.

ROY, D.; SAMANTA, S. Development and multiobjective optimization of a novel trigeneration system based on biomass energy. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 240, jul. 2021.

ROY, D.; SAMANTA, S.; GHOSH, S. Performance optimization through response surface methodology of an integrated biomass gasification based combined heat and power plant employing solid oxide fuel cell and externally fired gas turbine. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 222, out. 2020.

ROYSTON, J. P. An extension of Shapiro and Wilk's W Test for normality to large samples. **Applied Statistics**, Abingdon, v. 31, n. 2, p. 115, 1982.

SADEGHI, D. *et al.* Designing, optimizing and comparing distributed generation technologies as a substitute system for reducing life cycle costs, CO₂ emissions, and power losses in residential buildings. **Energy**, Oxford, v. 253, ago. 2022.

SALEHI, Z.; GHOLAMINEZHAD, I. Multi-objective modeling, uncertainty analysis, and optimization of reversible solid oxide cells. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, Berlin, v. 9, n. 3, p. 295–304, set. 2018.

SAMANTA, S.; ROY, D. Molten carbonate fuel cell integrated hybrid system for clean and efficient power generation. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 226, mai. 2023.

SHAKER, L. M.; AL-AMIERY, A. A.; AL-AZZAWI, W. K. Nanomaterials: paving the way for the hydrogen energy frontier. **Discover Nano**, Berlin, v. 19, n. 3, dez. 2024.

SHARIFI, S. *et al.* Coupled computational fluid dynamics-response surface methodology to optimize direct methanol fuel cell performance for greener energy generation. **Energy**, Oxford, v. 198, 2020.

SHUNMUGESH, K.; PANNEERSELVAM, K. Optimization of drilling process parameters via Taguchi, TOPSIS and RSA techniques. **Archives of Metallurgy and Materials**, Kraków, v. 62, n. 3, p. 1803–1812, 2017.

SILVA, A. F. *et al.* Modeling the uncertainty in response surface methodology through optimization and Monte Carlo simulation: An application in stamping process. **Materials and Design**, Surrey, v. 173, p. 107776, 2019a.

SILVA, A. F. *et al.* Modeling the uncertainty in response surface methodology through optimization and Monte Carlo simulation: an application in stamping process. **Materials and Design**, Surrey, v. 173, p. 107776, 2019b.

SILVA, A. F. *et al.* A hybrid DMAIC framework for integrating response surface methodology and multi-objective optimization methods. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, London, v. 122, n. 9–10, p. 4139–4164, out. 2022.

SILVA, D. F. *et al.* Multiobjective and multicase optimization of a spacecraft radiator. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 11, 2019c.

SILVESTER, L. *et al.* Fully integrated high-throughput methodology for the study of Ni- and Cu-supported catalysts for glucose hydrogenation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 338, p. 72–80, 2019.

SOFIAH, A. G. N. *et al.* Potential coolants for fuel cell application: multi-objective optimization of thermophysical properties and PPF calculation of hybrid palm oil nanofluids. **Case Studies in Thermal Engineering**, Oxford, v. 53, p. 103931, jan. 2024.

SUN, W. *et al.* Thermoeconomic assessment of a renewable hybrid RO/PEM electrolyzer integrated with Kalina cycle and solar dryer unit using response surface methodology (RSM). **Energy**, Oxford, v. 260, dez. 2022.

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket propulsion elements**, 9th ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2016.

VERSTRAETE, D. *et al.* Characterisation of a hybrid, fuel-cell-based propulsion system for small unmanned aircraft. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 250, p. 204–211, 2014.

VICENTE, I.; GODINA, R.; TERESA GABRIEL, A. Applications and future perspectives of integrating Lean Six Sigma and Ergonomics. **Safety Science**, Amsterdam, v. 172, Apr. 2024.

VOSS, D.; DEAN, A.; DRAGULJIC, D. **Design and analysis of experiments**. 2nd ed. New York: Springer, 2017.

WANG, J. *et al.* Integration of multi-physics and machine learning-based surrogate modelling approaches for multi-objective optimization of deformed GDL of PEM fuel cells. **Energy and AI**, Amsterdam, v. 14, out. 2023.

YU, Y. *et al.* Rice yield response to climate and price policy in high-latitude regions of China. **Food Security**, Berlin, v. 14, n. 5, p. 1143–1157, out. 2022.

ZADBOOD, A.; NOGHONDARIAN, K. Considering preference parameters in multi response surface optimization approaches. **International Journal of Modeling and Optimization**, Bucharest, v. 1, n. 2, p. 158–162, 2011.

ZHANG, H. *et al.* A hybrid multi-objective optimization of aerosol jet printing process via response surface methodology. **Additive Manufacturing**, Amsterdam, v. 33, p. 101096, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Thermal aging stability of infiltrated solid oxide fuel cell electrode microstructures: a three-dimensional kinetic Monte Carlo simulation. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 299, p. 578–586, 2015.

ZHOU, J. *et al.* Proposal of a tri-generation system by co-combustion of groundnut shell biomass and synthesis gas exiting from a solid oxide fuel cell: environmental assessment and multi-objective optimization. **Fuel**, Guildford, v. 343, jul. 2023.

ZHOU, Z. *et al.* Multi-objective optimization of a clean combined system based gasifier-solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, n. 43, p. 18648–18662, mai. 2022.

ZIAEI, M. *et al.* Maximizing the profitability of integrated Fischer-Tropsch GTL process with ammonia and urea synthesis using response surface methodology. **Journal of CO₂ Utilization**, Amsterdam, v. 35, p. 14–27, jan. 2020.