



## O método Taguchi aplicado ao estudo do curtume do couro sem crómio

**MARIA JOSÉ MAIA TEIXEIRA**

Novembro de 2018

# O método Taguchi aplicado ao estudo do curtume do couro sem crómio

Maria José Maia Teixeira

novembro 2018

Orientação: Professor Doutor Gilberto Pinto  
Co-Orientação: Professor Doutor António Crispim



**“ A experiência é o nome que  
damos aos nossos erros “**

*Oscar Wilde*



## Agradecimentos

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio directo ou indirecto de múltiplas pessoas às quais estou profundamente grata.

Correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos contributos quero deixar expresso os meus agradecimentos:

Ao orientador desta dissertação o Doutor Professor Gilberto Pinto, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou.

Ao co-orientador Doutor Professor António Crispim pela ajuda na escolha do tema, pela orientação no trabalho prático da presente dissertação, pelos conhecimentos prestados sobre a indústria de curtumes e pela disponibilidade demonstrada.

À Vânia Silva pelo realização da parte prática da presente dissertação e pela troca de conhecimentos que foram transmitidos ao longo deste ano.

A todos os amigos e colegas que de uma forma directa ou indirecta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela paciência, atenção e força que prestaram em momentos menos fáceis. Para não correr o risco de não enumerar algum não vou identificar ninguém, aqueles a quem este agradecimento se dirige sabê-lo-ão, desde já os meus agradecimentos.

Não poderia deixar de agradecer à minha família por todo o apoio, pela força e pelo carinho que sempre demonstraram ao longo de toda a minha vida académica, bem como, à elaboração da presente tese a qual sem o seu apoio teria sido impossível.

Ao meu namorado por ter caminhado ao meu lado, pela sua paciência, compreensão e ajuda prestada durante a elaboração da presente dissertação, especialmente por apresentar sempre um sorriso, mesmo durante a minha pouca disponibilidade ao longo deste mestrado.



## Resumo

A procura pela garantia de um produto, processo ou serviço com a Qualidade exigida pelo cliente, associada a enorme competitividade existente no mercado atual, tem levado a que as empresas se foquem cada vez mais no planeamento de experiências. Este planeamento direciona o processo de forma eficiente e torna-o menos sensível à variabilidade, levando a um aumento da robustez do mesmo.

O objetivo deste trabalho visa o desenvolvimento de um processo de curtume utilizando um agente de curtume diferente do crómio através do método Taguchi, uma metodologia de planeamento de experiências.

A utilização do método Taguchi nesta fase permitiu a sistematização dos ensaios, a redução do tempo de ensaio, independência do operador e normalização das tarefas.

De forma a se atingir uma elevada estabilidade hidrotérmica, foram considerados como parâmetros o tempo de rodagem, temperatura, extrato e quantidade de extrato vegetal pelos seus impactos no processo, segundo uma matriz ortogonal de Taguchi. A temperatura de contração foi medida como forma de avaliar a estabilidade hidrotérmica da pele através da norma IUP 16 baseando-se na reacção do couro ao aquecimento na presença de água.

Os resultados das experiências foram analisados a partir do efeito médio dos fatores e da análise de variância (ANOVA). Foram obtidos valores superiores a 80°C para a temperatura de contração verificando-se que a utilização destes parâmetros nos níveis ótimos é um meio promissor para obtenção de produtos de couro com estabilidade hidrotérmica isentos de crómio.

Como conclusão, os parâmetros do extrato e a quantidade do extrato foram os mais significativos no aumento da temperatura de contração, verificando-se ainda interações com a quantidade de oxazolidina.

O método Taguchi alcançou o resultado esperado, o aumento da estabilidade térmica da pele por meio da otimização dos parâmetros do processo.

**Palavras-chave:** Método de Taguchi, estabilidade hidrotérmica, curtume, planeamento de experiências, robustez.



## Abstract

The demand for the guarantee of a product, process or service with the Quality demanded by the customer, associated with the enormous competitiveness existing in the current market, has led companies to focus more and more on the planning of experiences. This planning directs the process efficiently and makes it less sensitive to variability, leading to an increase of its robustness.

The goal of this work is the development of a tannery process using a tanning agent different from chromium through the Taguchi Method, an experiment planning methodology.

The use of the Taguchi method at this stage allowed the systematization of the tests, the reduction of the test time, the independence of the operator as well as the standardization of tasks.

In order to achieve a high hydrothermal stability, the time of running, temperature, extract and amount of vegetal extract, were considered as parameters by its impacts in the process, according to an orthogonal matrix of Taguchi. The contraction temperature was measured as a way of assessing the hydrothermal stability of the skin through the IUP 16 standard, based on the reaction of the leather to the heating in the presence of water.

The results of the experiments were analyzed based on the mean effect of factors and analysis of variance (ANOVA). Values above 80°C were obtained for the contraction temperature and it was verified that the use of these parameters at optimum levels is a promising medium for the production of leather products with chromium-free hydrothermal stability.

In conclusion, the parameters of the extract and the quantity of the extract were the most significant in the increase of the temperature of contraction, but there were also interactions with the amount of oxazolidine.

The Taguchi method achieved the expected result: increasing the thermal stability of the skin by optimizing the process parameters.

**Keywords:** Taguchi method, hydrothermal stability, tannery, hydrothermal stability, robustness



## Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Índice de Equações.....	xv
Siglas e Acrónimos.....	xvii
Capítulo 1- Introdução .....	1
1.1. Estrutura do Relatório .....	1
1.2. Enquadramento .....	1
Capítulo 2- Conceito de Qualidade.....	3
2.1. A Qualidade .....	3
2.1.1. Definição de Qualidade .....	3
2.1.2. Evolução do conceito de Qualidade .....	6
2.2. Planeamento de experiências .....	9
2.2.1. Definição de planeamento de experiências.....	9
2.2.2. Tipos de planeamento de experiências .....	10
Capítulo 3- Método Taguchi .....	13
3.1. Introdução ao método .....	13
3.2. Perspetiva histórica.....	14
3.3 Terminologia aplicada ao método Taguchi.....	16

3.4. Ferramentas utilizadas no método Taguchi.....	17
3.4.1. Função perda.....	17
3.4.2. Relação Sinal/Ruído .....	19
3.4.3. Planeamento de Experiências de Taguchi -Arranjos Ortogonais.....	20
3.4.4. Tabela ANOVA .....	25
3.5. Etapas do método Taguchi .....	29
Capítulo 4- O curtume da pele.....	31
4.1. A indústria do curtume .....	31
4.2. O curtume .....	32
4.2.1. A pele.....	32
4.2.2. Tipo de Curtumes.....	33
4.3. O processo da industria de curtume.....	37
4.4. A estabilidade hidrotérmica da pele .....	45
Capítulo 5- Trabalho Desenvolvido.....	49
Capítulo 6- Resultados e Discussão.....	61
Capítulo 7- Conclusão e sugestão de trabalhos futuros.....	73
7.1. Conclusão.....	73
7.2. Sugestão de melhoria .....	75
Bibliografia .....	77
ANEXOS.....	83
Anexo A. -Template de um procedimento para as etapas do processo de curtume .....	84
Anexo B.- Tabela da distribuição F de Snedecor a 5% .....	86

## Índice de Figuras

<b>Figura 2-1-</b> Esquema representativo das eras da Qualidade [10][11] .....	7
<b>Figura 2-2-</b> Etapas da evolução do conceito de Qualidade[12] .....	8
<b>Figura 2-3-</b> Exemplos de matrizes nas diferentes metodologias do planeamento de experiências[16] .....	12
<b>Figura 3-1</b> Esquema do processo de controlo com a influencia de ruído [15] .....	16
<b>Figura 3-2-</b> Gráfico da função perda tipo quadrática para o caso nominal é melhor [39].....	18
<b>Figura 3-3-</b> Exemplo de arranjo Ortogonal L4[47] .....	21
<b>Figura 3-4-</b> Gráfico linear do arranjo ortogonal L4[51] .....	23
<b>Figura 3-5-</b> Comportamento gráfico da variável resposta, frente ao nível de significância. ..	26
<b>Figura 3-6-</b> Exemplo de uma tabela de análise da variância.....	28
<b>Figura 3-7-</b> Fluxograma das etapas do método Taguchi [19] .....	30
<b>Figura 4-1 -</b> Secção transversal da pele do bovino[58] .....	32
<b>Figura 4-2-</b> Exemplo da composição de uma pele de bovino.[60] .....	33
<b>Figura 4-3 -</b> Esquema representativo dos tipos de curtumes existentes .....	34
<b>Figura 4-4-</b> Ligação do complexo de crómio com as cadeias de colagénio [60].....	35
<b>Figura 4-5-</b> Esquema geral de um anel flavonoide.....	36
<b>Figura 4-6 -</b> Pele verde salgada[67].....	38
<b>Figura 4-7 -</b> Descarna mecânica[67].....	39
<b>Figura 4-8 -</b> Pele no estado "crust"[67] .....	43
<b>Figura 4-9 –</b> Couro acabado[67] .....	44

<b>Figura 4-10</b> - Representação esquemática das fases de fabrico da indústria de curtumes destacando-se os resíduos obtidos[67] .....	45
<b>Figura 4-11</b> - Processo de desnaturação do colagénio.[60] .....	46
<b>Figura 5-1</b> - Diagrama de Ishikawa .....	51
<b>Figura 5-2</b> - Esquema das zonas de uma pele fresca.[66] .....	52
<b>Figura 6-1</b> - Gráfico de efeito médio para a razão S/N para ensaio 1 .....	62
<b>Figura 6-2</b> -Gráfico da interação entre a quantidade de oxazolidina e a concentração de licor negro.....	63
<b>Figura 6-3</b> -Gráfico da interação entre a quantidade de extrato gambier e a concentração de licor negro .....	64
<b>Figura 6-4</b> -Gráfico da interação entre a quantidade de extrato gambier e a concentração de oxazolidina .....	64
<b>Figura 6-5</b> - Gráfico de efeito para a razão S/N para o ensaio 2 .....	68
<b>Figura 6-6</b> -Gráfico da interação entre a quantidade de extrato e o extrato. ....	69
<b>Figura 6-7</b> -Gráfico da interação entre a quantidade de extrato e a quantidade de oxazolidina .....	69
<b>Figura 6-8</b> -Gráfico da interação entre a quantidade de extrato e a quantidade de oxazolidina .....	70

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2-1-</b> Tabela com diferentes definições de Qualidade [3].....	3
<b>Tabela 2-2-</b> Comparação das metodologias do planeamento experiências[16].....	11
<b>Tabela 3-1-</b> Alguns tipos de arranjos ortogonais de Taguchi [38].....	22
<b>Tabela 4-1-</b> Tabela com exemplos de extratos de origem vegetal e a sua classificação[64]	36
<b>Tabela 4-2-</b> Temperatura de contração para diferentes curtumes [63].....	47
<b>Tabela 5-1-</b> Fatores controlados testados nos factores exploratórios.....	53
<b>Tabela 5-2-</b> Fatores controláveis para o Ensaio 1 .....	54
<b>Tabela 5-3-</b> Valores fixados para as condições operatórias do ensaio 1.....	55
<b>Tabela 5-4-</b> Fatores controláveis e valores dos níveis para o Ensaio 1.....	55
<b>Tabela 5-5-</b> Valores atribuídos ao níveis dos factores escolhidos no ensaio 1.....	55
<b>Tabela 5-6-</b> Exemplo matriz L4 segundo Taguchi .....	56
<b>Tabela 5-7-</b> Matriz L4 com os valores utilizados no ensaio 1 .....	56
<b>Tabela 5-8-</b> Resultados do ensaio 1.....	56
<b>Tabela 5-9-</b> Composição dos 3 extratos utilizados no ensaio 2.....	57
<b>Tabela 5-10-</b> Valores atribuídos ao níveis dos factores escolhidos no ensaio 2.....	58
<b>Tabela 5-11-</b> Exemplo matriz L9 segundo Taguchi .....	58
<b>Tabela 5-12-</b> Matriz L9 com os dados do ensaio 2.....	59
<b>Tabela 5-13-</b> Resultados obtidos no ensaio 2 .....	59
<b>Tabela 6-1-</b> Resultados obtidos no ensaio 1 e valores da razão S/N .....	61
<b>Tabela 6-2-</b> Tabela de resposta para razão S/N para o ensaio 1 .....	61

<b>Tabela 6-3-</b> Tabela ANOVA para o ensaio 1 .....	65
<b>Tabela 6-4-</b> Tabela com valor F obtido pela ANOVA e F crítico para o ensaio 1 .....	65
<b>Tabela 6-5-</b> Valores obtidos para P-valor .....	66
<b>Tabela 6-6-</b> Resultados obtidos no ensaio 2 e valores da razão S/N .....	67
<b>Tabela 6-7-</b> Tabela de resposta para razão S/N para o ensaio 2 .....	67
<b>Tabela 6-8-</b> Tabela ANOVA para o ensaio 2 .....	70
<b>Tabela 6-9-</b> Tabela com valor F obtido pela ANOVA e F crítico para ensaio 2 .....	71
<b>Tabela 6-10-</b> Teste hipótese para o ensaio 2 .....	71

## Índice de Equações

<b>Equação 3-1-</b> Equação da função perda .....	18
<b>Equação 3-2-</b> Equação sinal-ruído para a característica ( Valor nominal).....	19
<b>Equação 3-3-</b> Equação sinal-ruído para a característica ( Menor valor é melhor).....	19
<b>Equação 3-4-</b> Equação sinal-ruído para a característica ( Maior valor é melhor) .....	20
<b>Equação 3-5-</b> Equação para o calculo do número de ensaios num ensaio fatorial completo .....	20
<b>Equação 3-6-</b> Equação do cálculo do número de graus de liberdades de um dado fator A	24
<b>Equação 3-7-</b> Equação do cálculo do número de graus de liberdades de uma interação A x B .....	24
<b>Equação 3-8-</b> Equação do cálculo do número total de graus de liberdades .....	24
<b>Equação 3-9-</b> Índice da matriz e número de graus de liberdade .....	24
<b>Equação 3-10-</b> Equação do cálculo do número total de ensaios.....	26
<b>Equação 3-11-</b> Equação do cálculo do número de graus de liberdades de um dado fator A	27
<b>Equação 3-12-</b> Equação do cálculo do número total de graus de liberdades .....	27
<b>Equação 3-13-</b> Equação do cálculo do número de graus de liberdades para a variância do erro.....	27
<b>Equação 3-14-</b> Equação do cálculo da soma dos quadrados para um dado fator.....	27
<b>Equação 3-15-</b> Equação do cálculo da soma dos quadrados do erro .....	27
<b>Equação 3-15-</b> Equação do cálculo da Variância para um dado factor A.....	27
<b>Equação 3-17-</b> Equação do fator F de um dado fator A .....	28
<b>Equação 3-18-</b> Equação da percentagem contribuição.....	28



## Siglas e Acrónimos

**APIC**-Associação portuguesa dos industriais de curtumes

**ANOVA**- Analysis of Variance

**CIETI**- Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

**CTIC**- Centro Tecnológico Das Industrias Do Couro

**DOE**- Planeamento de experiências

**SN**- Sinal-to-noise.- Quociente sinal/ruído

**TQM**- Total Quality Management – Gestão da Qualidade total



# Capítulo 1- Introdução

## 1.1. Estrutura do Relatório

O presente trabalho está subdividido em 6 capítulos, nos quais são desenvolvidos os temas considerados necessários à sua compreensão, nomeadamente:

No capítulo 1 pretende-se fazer uma introdução ao tema e objetivo desta dissertação, o qual inclui o enquadramento geral sobre a temática do trabalho, a definição dos objetivos e a estrutura do trabalho escrito.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre o conceito de Qualidade e a sua evolução até aos dias de hoje.

No capítulo 3 são apresentados os fundamentos teóricos relativos ao método utilizado, o método de Taguchi desde a sua perspetiva histórica, terminologia e ferramentas utilizadas, e por fim uma síntese das etapas do método.

O capítulo 4 aborda-se a temática do curtume da pele de bovino, desde a indústria até ao processo.

O capítulo 5 contém o trabalho prático efetuado para a avaliação da hidrotérmica da pele através da otimização da temperatura de contração da pele.

Finalmente, no capítulo 6 e 7 são apresentadas as conclusões do estudo e referidas algumas aplicações possíveis futuras para este método.

## 1.2. Enquadramento

Nos últimos anos a preocupação relacionada com questões de natureza ambiental cresceu. A protecção ambiental esta cada vez mais patente em todos os ramos de actividade industrial, incluindo no sector dos curtume. Nesta indústria tem se registado uma evolução nesse sentido com vista a diminuição da utilização de crómio.

Com este trabalho pretende-se através do método Taguchi otimizar a estabilidade hidrotérmica da pele desenvolvendo uma alternativa ao processo de curtume com crómio.

## Capítulo 2- Conceito de Qualidade

### 2.1. A Qualidade

#### 2.1.1. Definição de Qualidade

A palavra Qualidade provém do Latim “*Qualitate*” e significa propriedade, atributo ou ainda a capacidade de distinção de pessoas ou objetos.

Qualidade, como o próprio nome indica, é um conceito subjectivo e está relacionado diretamente com entendimento pessoal[1].

Esta definição é influenciada directamente por diversos fatores externos como o meio onde se está inserido, cultura, mentalidades, experiências, tipo de produto ou serviço, necessidades e expectativas[2].

De certa forma, a Qualidade está relacionada com a satisfação completa das necessidades dos clientes [3], e é determinada quando o produto e/ou serviço atinge a expectativa do cliente.

Na tabela seguinte (tabela 2-1), apresenta-se cronologicamente as várias definições do termo Qualidade de forma simples, de forma a compreender a evolução e a sua abrangência.

**Tabela 2-1-** Tabela com diferentes definições de Qualidade [3]

Autor	Definição de Qualidade
<b>FEIGENBAUM, 1961</b>	"Qualidade quer dizer o melhor para certas condições do cliente. Essas condições são o uso e o preço de venda do produto."
<b>PIRSIG, 1974</b>	"Qualidade não é uma ideia ou uma coisa concreta, mas uma terceira entidade independente das duas... Embora não se possa definir Qualidade, sabe-se o que ela é."
<b>GILMORE, 1974</b>	"Qualidade é o grau em que um produto específico está de acordo com um projeto ou especificação."

<b>JURAN, 1974</b>	"Qualidade é adequação ao uso ou propósito."
<b>CROSBY, 1979</b>	"Qualidade é a conformidade do produto às suas especificações."
<b>TAGUCHI E WU, 1979</b>	Qualidade é... "perda para a sociedade, causada pelo produto, após a sua expedição."
<b>TUCHMAN, 1980</b>	"... Qualidade é atingir ou buscar o padrão mais alto em vez de se contentar com o mal feito ou fraudulento."
<b>LEFFLER, 1982</b>	"Qualidade refere-se às quantidades de atributos inestimáveis, contidos em cada unidade do atributo estimado."
<b>BROH, 1982</b>	"Qualidade é o grau de excelência a um preço aceitável e o controle da variabilidade é um custo razoável."
<b>CROSBY, 1986</b>	"Qualidade é a conformidade do produto às suas especificações. As necessidades devem ser especificadas, e a Qualidade é possível quando essas especificações são obedecidas sem ocorrência de defeito."
<b>TRIBUS, 1990</b>	"Qualidade é o que torna possível a um consumidor ter uma paixão pelo produto, ou serviço. Dizer mentiras, diminuir o preço, ... pode criar um entusiasmo temporário, Isto permite à Qualidade sustentar a paixão ..."
<b>JURAN, 1992</b>	"Qualidade é ausência de deficiências."
<b>DEMING, 1993</b>	"Qualidade é tudo aquilo que melhora o produto do ponto de vista do cliente."
<b>ISHIKAWA, 1993</b>	Qualidade é desenvolver, projetar, produzir e comercializar um produto de Qualidade que é mais útil e sempre satisfatório para o consumidor."

**FEIGENBAUM, 1994**

"Qualidade é a correção dos problemas e de suas causas ao longo de toda a série de fatores relacionados com marketing, projetos, engenharia, produção e manutenção, que exercem influência sobre a satisfação do usuário."

**CRUZ e CARVALHO, 1998**

"A Qualidade não é, pois um mero exercício de sobrevivência. É, sobretudo, um estado de espírito, a única forma aceitável de viver os negócios, uma verdadeira filosofia de gestão".

**CABRAL, 2001**

"Qualidade como suporte que garante o sucesso económico, social e ambiental e permite atingir a excelência e o desenvolvimento sustentável".

**NP EN ISO 9000:2005**

"Grau de satisfação de requisitos (necessidade ou expectativa expressa, geralmente implícita ou obrigatória) dados por um conjunto de características (elemento diferenciador) intrínsecas".

**AZEVEDO, 2007**

"(...), a Qualidade passa a focalizar-se no exterior, alargando o seu âmbito de atuação, fazendo parte de uma estratégia mais vasta de desenvolvimento da organização no longo prazo, .... A Qualidade, numa perspectiva sustentável, passa a integrar toda a cadeia de valor, incluindo fornecedores e clientes, e é extensiva a todas as atividades sociais e ambientais que estas empresas promovem (...), de forma a garantir com sucesso, o futuro da sua própria sustentabilidade".

**NP EN ISO 9004:2011**

"Para atingir o sucesso sustentado, a gestão de topo deverá adotar uma abordagem da gestão pela Qualidade."

Tendo por base as definições da tabela 2-1, do ponto de vista dos clientes a Qualidade não é unidimensional, na medida em que não é avaliada segundo um parâmetro ou uma característica mas sim num todo. Assim, a Qualidade é um conceito multidimensional e evolutivo porque ao longo dos anos foi sofrendo adaptações, de forma a acompanhar as mudanças nas necessidades e preferências dos clientes. Sendo assim, o conceito de Qualidade correto é aquele que envolve a multiplicidade de itens e o processo evolutivo, tendo como foco primordial o cliente [2][4].

### 2.1.2. Evolução do conceito de Qualidade

Com o crescente destaque que se tem vindo a verificar, o conceito de Qualidade tal como é conhecido nos dias de hoje sofreu alguns ajustes, de forma a atender às necessidades dos clientes, satisfazê-las e, acima de tudo, com o objetivo de melhoria do produto.

Devido ao aumento de produção o controlo de Qualidade por parte das organizações tornou-se mais complexo e difícil. A preocupação com a Qualidade de bens e serviços não é recente. Os consumidores sempre tiveram o cuidado de inspecionar os bens e serviços.

No início do século XX havia mais procura do que oferta. Naquela época tudo o que se produzia era vendido. A filosofia dos fornecedores era: *“se quiser leva, se não quiser deixa que outra pessoa vai comprar”*. Os fornecedores não se preocupavam com a conformidade e Qualidade do que produziam, mas sim com a quantidade. Por consequência, os consumidores eram os únicos inspetores da Qualidade e só eles confirmavam e conferiam aquilo que não estava conforme [5].

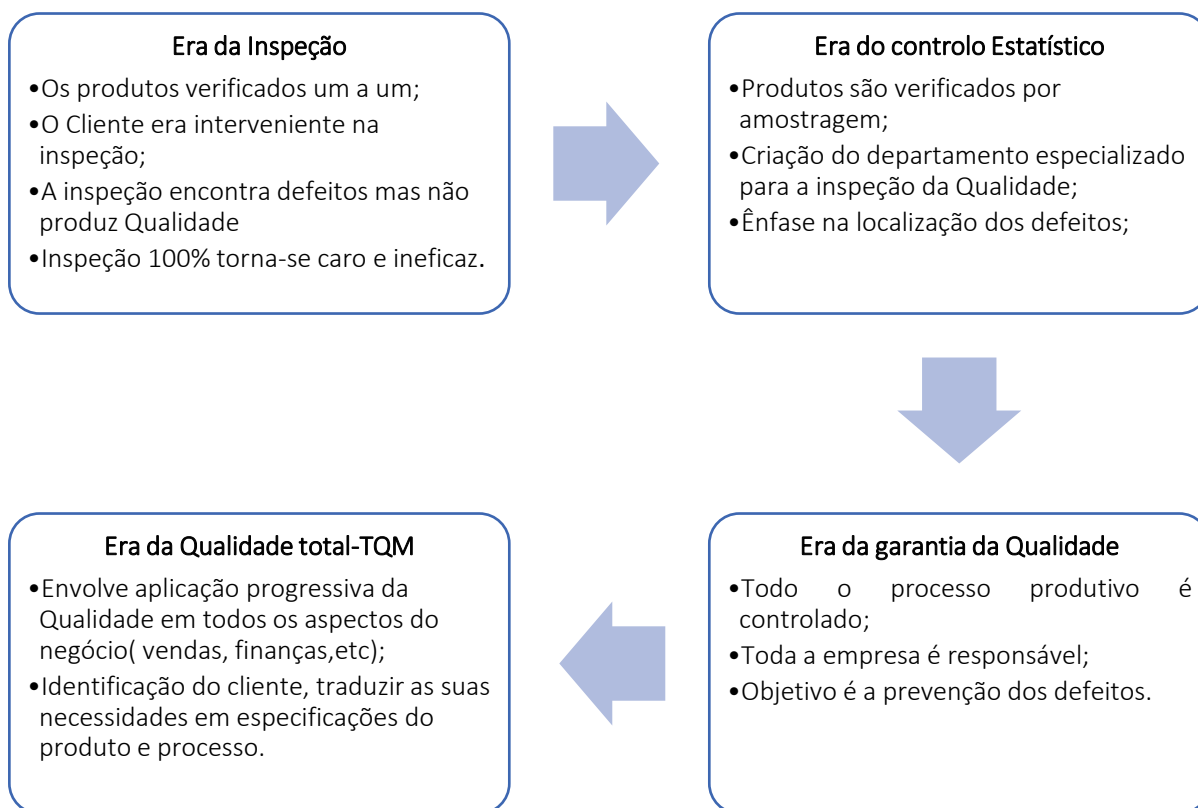
A globalização tem levado quer a uma melhor informação do consumidor em relação à concorrência, devido a novas e crescentes facilidades de acesso, possibilitando um conjunto de escolhas mais alargado. Deste modo, o perfil do consumidor evoluiu e alterou-se no sentido de uma exigência cada vez maior [6]. O consumidor do Século XXI é mais informado, mais exigente, mais ágil no relacionamento com as empresas e, acima de tudo, um consumidor disposto a pagar pela Qualidade, desde que essa Qualidade compense a diferença de preço.

Foi a partir de 1950 que a preocupação com a Qualidade no desenvolvimento de produtos se intensificou, o que trouxe uma nova filosofia com base no desenvolvimento e na aplicação de conceitos, métodos e técnicas adequados a uma nova realidade [7]. A Qualidade deixou de ser um aspecto inteiramente relacionado com o produto e da responsabilidade apenas de um departamento específico, e passou a ser um problema da empresa, abrangendo, como tal, todos os aspectos de sua operação[8].

Foi a partir da Revolução Industrial, com o desenvolvimento das ferramentas de trabalho e dos sistemas de unidades de medidas, tanto na Inglaterra quanto nos Estados Unidos da América, que a Qualidade evoluiu até aos nossos dias essencialmente através de quatro eras, dentro das quais o conceito assumiu formas distintas[9]:

- **Era da Inspeção** – Qualidade com foco no produto;
- **Era do Controlo Estatístico da Qualidade** – Qualidade com foco no processo;
- **Era da Garantia da Qualidade** – Qualidade com foco no sistema;
- **Era da Gestão da Qualidade Total** ("Total Quality Management - TQM") – Qualidade com foco no negócio.

Na figura seguinte é apresentado um esquema que sintetiza as eras pelas quais a Qualidade evoluiu e adquiriu a forma como é conhecida atualmente.

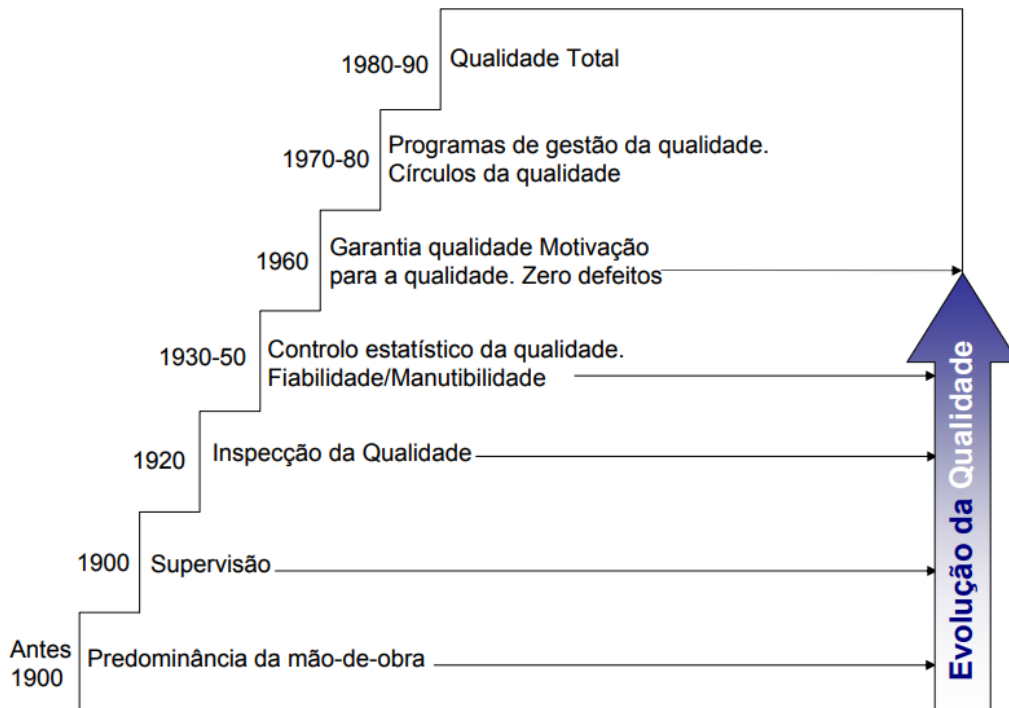


**Figura 2-1-** Esquema representativo das eras da Qualidade [10][11]

Durante um vasto período de tempo, a melhoria da Qualidade era associada ao aumento dos custos. Porém, havia quem defendesse que esses custos poderiam ser reduzidos trabalhando apenas na melhoria dos processos existentes na empresa.

Atualmente, vivemos na era da Qualidade total, onde o cliente está no centro das preocupações e atenções.

A história da Qualidade passou por várias etapas como apresentado na figura 2-2. [9]



**Figura 2-2-** Etapas da evolução do conceito de Qualidade[12]

Hoje em dia, torna-se impossível dissociar a Qualidade do produto de qualquer processo ou serviço e as empresas estão cada vez mais consciencializadas de que o seu sucesso e, até, a sua própria sobrevivência dependem da Qualidade. Desta forma, ganham relevo as estratégias que levem ao desenvolvimento e fabrico de produtos homogéneos e que, ao mesmo tempo, possam atender os requisitos do cliente e reduzir custos[13].

Quando se pensa no conceito de Qualidade verifica-se que está presente em inúmeros e diversos contextos apesar de não ser um conceito fisicamente concreto, mas é deveras visível quando existe.

*“Não sei ao certo o que é a Qualidade, mas eu a reconheço quando a vejo”* [14]. Esta afirmação exhibe em concreto a ambiguidade deste termo. Não existe uma definição concreta e exata do que é Qualidade, pois este conceito varia de acordo com o contexto em que está

inserido. Mesmo dentro de um contexto semelhante, pode assumir inúmeras definições diferentes, dependentes de diversos fatores[15].

## 2.2. Planeamento de experiências

### 2.2.1. Definição de planeamento de experiências.

O planeamento de experiências tem como principal objectivo otimizar eficientemente a Qualidade de um determinado produto, com a premissa do menor custo possível. É um método que consiste em planear a aquisição de dados sobre o funcionamento de um sistema ou processo. Como o próprio nome indica o planeamento de experiências representa um avanço qualitativo porque é uma ferramenta preventiva. Isto é, assegura a Qualidade futura dos produtos e processos durante a concepção [16][17]. Pode ser o mais diverso possível, até porque todos os dias se pode planear experiências de forma inconsciente: uma dieta, um desporto novo, ou experimentar caminhos diferentes no trânsito [18].

O planeamento de experiências reside, então, na alteração de fatores entre níveis. Os fatores são parâmetros, controláveis ou não, que alteram o sistema, podendo ser do tipo quantitativo ou qualitativo, e representar um controlo controlável ou de ruído[18]:

Tipo:

- **Quantitativo** – temperatura, humidade, pressão, etc;
- **Qualitativo** – tipo de material, operador, tipo de máquina, etc;

Controlo:

- **Controlável** – quando é possível alterar e fixar o seu valor;
- **De ruído** – quando não é possível ou viável fixar o seu valor.

O planeamento de experiências surgiu na década de 20 do século passado quando Ronald A. Fisher iniciou os primeiros estudos práticos com objetivos de comprovar as teorias científicas desenvolvidas no campo da agricultura para a cultura de cereais.

À medida que a técnica foi desenvolvida no meio académico, tornou-se mais complexa e difícil de implementar na indústria, onde tem sido aplicada desde a década de 50 e 60.

Nos EUA, a importância das vantagens do planeamento de experiências (DOE) só foi descoberta na década de 80 e foi a partir daí que começaram a valorizar as melhorias da Qualidade alcançadas durante os processos de produção, a partir desta metodologia. [19]

No planeamento de experiência pressupõe-se variar determinadas variáveis e observar-se as alterações na variável-resposta. Esta técnica de planeamento facilita o estudo do funcionamento dos sistemas, quando se desconhece as relações funcionais entre as variáveis

de resposta e as variáveis de entrada representativas do sistema. Na impossibilidade de efectuar a modelização teórica, analisa-se empiricamente o efeito que os fatores podem ter na variável resposta. A experiência em que se estuda o efeito da variação simultânea de factores múltiplos é denominada por factorial.

Tornou-se claro que a Qualidade vende, reduz custos e incrementa os lucros. Aumentando a Qualidade sem aumentar o custo do produto há possibilidade da criação de novas oportunidades.

Atualmente o DOE é utilizado em todo o mundo e em todo o tipo de indústrias e processos, dando provas concretas das suas vantagens, embora se verifique ainda alguma resistência por parte das pessoas envolvidas por ser uma ferramenta de análise estatística que requer tempo, dedicação, disciplina, elevados conhecimentos e rigor. [20] O DOE requer que o tratamento dos resultados seja comprovado através do uso de outras ferramentas, como por exemplo, o método de análise de variância (ANOVA). A não utilização deste método é muitas vezes justificada devido a custos elevados. No entanto, este método, quando aplicado corretamente, pode traduzir-se em grandes benefícios económicos, devido ao aumento de Qualidade com a redução da variabilidade do processo.

Na *Nippon Denso Company*, uma empresa de material elétrico e eletrónico para a indústria automóvel japonesa, os profissionais realizam mais de 4000 experiências por ano e na *Toyota* algumas pessoas recebem anualmente 120 horas de formação em DOE. Em 1985 a *FORD Motor Company* obrigou todos os seus fornecedores a introduzirem a metodologia de planeamento de experiência. Estes factos são a prova de que este método de controlo e melhoria contínua da Qualidade, quando bem assimilado e aplicado, torna-se uma mais valia [21], [22].

### 2.2.2. Tipos de planeamento de experiências

Como abordado anteriormente, o planeamento de experiências é uma ferramenta estatística que estuda o efeito simultâneo de variáveis por forma a determinar a combinação de fatores que conduzem ao melhor resultado da característica de Qualidade. Nesta metodologia os ensaios a realizar são apresentados numa matriz.

Segundo a literatura existem três metodologias para efectuar um planeamento de experiências [16]:

- Um fator de cada vez;
- Factorial completo;
- Método Taguchi;

O planeamento de experiência com base num fator de cada vez consiste em seleccionar um fator e efectuar um ensaio variando os seus níveis, fixando os restantes factores num nível. É um método popular, simples, rápido e de custo acessível, porém não permite analisar as possíveis interações entre os efeitos dado só variar o nível de um factor em cada ensaio.

No planeamento factorial completo executam-se todos os ensaios correspondentes às diferentes combinações possíveis, garantindo-se assim resultados fiáveis. Trata-se de uma metodologia com um custo elevado e que requer bastante tempo.

O método Taguchi consite num metodologia com o objectivo de reduzir a variabilidade. Este método usa apenas uma parte dos ensaios equiparando-se a um planeamento factorial fraccionado.

Ao longo desta dissertação o método Taguchi é detalhadamente descrito.

Na tabela seguinte é apresentado um resumo das três metodologias:

**Tabela 2-2-** Comparação das metodologias do planeamento experiências[16]

	<b>Um fator de cada vez</b>	<b>Fatorial Completo</b>	<b>Método Taguchi</b>
<b>Número de combinações</b>	Fração de combinações	Todas as combinações	Fração de combinações
<b>Propriedades</b>	Matriz não equilibrada	Matriz equilibrada	Matriz não equilibrada
<b>Vantagens</b>	Simple, Rápido e Custo baixo	Conclusões fiáveis	Simple, Custo baixo e Conclusões fiáveis
<b>Desvantagens</b>	Conclusões não fiáveis	Complicado, Tempo elevado e Custo elevado	

Na figura seguinte apresenta-se um exemplo de matrizes com 3 factores nas várias metodologias.

Tabela 2 –Factor de cada vez

	Factor		
Experiência	A	B	C
1	a1	b1	c1
2	a2	b1	c1
3	a1	b2	c1
4	a1	b1	c2

3 – Factorial completo

$2^3$	Factor		
Experiência	A	B	C
1	a1	b1	c1
2	a1	b1	c2
3	a1	b2	c1
4	a1	b2	c2
5	a2	b1	c1
6	a2	b1	c2
7	a2	b2	c1
8	a2	b2	c2

Tabela 4 – Métdo Taguchi

$L_4(2^3)$	Factor		
Experiência	A	B	C
1	a1	b1	c1
2	a1	b2	c2
3	a2	b1	c2
4	a2	b2	c1

**Figura 2-3-** Exemplos de matrizes nas diferentes metodologias do planeamento de experiências[16]

## Capítulo 3- Método Taguchi

Inicialmente a forma de otimizar um determinado processo passava por realizar inúmeras experiências, escolhendo diversos fatores isolados e analisando com qual deles se obtinha o melhor resultado. Este método tem inúmeras desvantagens como é o caso do tempo dispensado em realizar todas as experiências, o custo associado aos testes e o facto de não considerar o resultado da combinação de vários fatores - as chamadas interações [19].

De forma a otimizar os processos a vários níveis Taguchi foi pioneiro numa metodologia que visa abordar o processo de produção e o produto resultante desde a fase inicial de projeto. Trata-se de um método de planeamento de experiências, em que apenas uma fração do número total de combinações das variáveis de entrada é contabilizada, a fim de otimizar o tempo e os recursos utilizados nos testes.

Este método foi desenvolvido na década de 60, no Japão, e pode ser definido como uma fonte de referência em diversas áreas, podendo ser implementado em situações que envolvam produtos e/ou processos. Taguchi também utiliza ferramentas estatísticas para estudar o efeito simultâneo de várias variáveis, de forma a determinar a combinação de fatores para obter o melhor resultado da característica de Qualidade escolhida para o estudo[19].

Esta metodologia científica de Taguchi é definida por dois parâmetros importantes [23]:

- a) Redução da variabilidade** - com o objectivo da menor perda para a sociedade;
- b) Aplicação do planeamento estratégico de forma adequada** - objetivando o desenvolvimento de novas abordagens, visando fundamentalmente a otimização do processo de maneira racional e a redução do número de ensaios em situações reais.

Neste capítulo será abordado em detalhe o método Taguchi e será feita uma breve referência a ferramentas utilizadas no método.

### 3.1. Introdução ao método

O método de Taguchi agrupa-se aos métodos que, na área da Qualidade, são classificados como *offline* ou “fora-de-linha”, por ser um método de utilização exterior à linha de produção, onde a Qualidade é assegurada no desenvolvimento do produto e a melhoria do processo é feita através do planeamento de experiências [6].

Por outro lado, existem os métodos *online* ou “em-linha” que, sendo os mais frequentemente utilizados, executam o controlo durante a fase produtiva, especialmente através de ferramentas de controlo de processo [24][17].

Em suma, o método de Taguchi intervém desde a fase de conceção do produto, ou seja, antes da fase de fabrico propriamente dita [6].

A proposta do método de Taguchi passa por determinar a função perda do produto e otimizá-la com o auxílio de técnicas estatísticas. Estas análises permitem identificar os parâmetros ótimos que minimizam ou mesmo eliminam as influências dos fatores ruído no desempenho do produto, isto é, a qualquer mudança que possa surgir e que não seja possível controlar [25][26].

### 3.2. Perspetiva histórica

Para poder perceber o método de Taguchi, é necessário conhecer a evolução do DOE como abordado no capítulo anterior. O DOE é designado como um planeamento experimental, onde se alteram uma ou mais variáveis para medir o efeito que tem noutra variável ou no produto final [19][27].

Baseia-se na realização de uma experiência prática, a partir de diversos ensaios, fazendo em cada um alterações dos parâmetros de entrada, de modo a que se obtenha uma matriz com resultados para os diferentes valores de entrada. Com os diferentes resultados realizam-se operações matemáticas e estatísticas de modo a obter resultados e retirar conclusões [28].

Genichi Taguchi, nasceu em Tokamachi, Japão, e foi um conceituado engenheiro eletrotécnico e estatístico. Desde 1950, desenvolveu uma metodologia para a aplicação estatística na melhoria da Qualidade de produtos manufacturados. Foi um grande promotor do desenvolvimento da filosofia e técnicas da engenharia da Qualidade no seu país. O seu percurso iniciou-se após a 2ª Guerra Mundial, aquando do aumento e desenvolvimento industrial nipónico. À data, Taguchi trabalhava no laboratório de comunicações elétricas do Japão e a sua função incluía a implementação de métodos que permitissem aumentar a produtividade nas atividades de desenvolvimento de novos produtos [29].

Um dos seus primeiros trabalhos do laboratório, depois da 2ª Guerra Mundial, foi o desenvolvimento de uma central telefónica moderna. Neste campo o Japão levava um enorme atraso comparativamente com os Estados Unidos da América. O componente mais crítico de uma central era um interruptor electromecânico mas conhecido por relé. Este componente deveria funcionar sem avarias cerca de 600 milhões de vezes durante a vida útil de um componente de 40 anos [29].

O trabalho de desenvolvimento baseado na experimentação foi coordenado pelo laboratório e envolveu o estudo do efeito de mais de 200 variáveis em várias dezenas de características.

Taguchi fez parte integrante deste trabalho recorrendo a uma técnica estatística designada planeamento de experiências. O resultado final traduziu-se num produto que funcionava sem avariar mais de 1000 milhões de vezes [29].

Em 1990, recebeu o Prémio Blue Ribbon Award pela contribuição no desenvolvimento da indústria japonesa. Taguchi recebeu ainda por quatro vezes, o Prémio Deming e é reconhecido mundialmente como um dos maiores especialistas na área da Qualidade.

“Segundo Taguchi a Qualidade é medida pelo desvio que uma característica funcional apresenta em relação ao valor esperado da mesma”[30]. Esta afirmação reflete que para Taguchi a Qualidade é antónimo de variabilidade. Deste modo, o objetivo de toda esta metodologia é minimizar as variações ocorridas no processo de produção de um produto tentando manter a Qualidade do mesmo [21].

Taguchi não estipula um método exato e preciso para efetuar o controlo de Qualidade. Este método envolve um conjunto de ferramentas matemáticas e um conjunto de procedimentos que poderão ser utilizados. Além de uma nova abordagem para a área de Qualidade, este método serviu também para consolidar o conceito de robustez, ou seja, projetar produtos que minimizem os fatores ambientais [31]. Assim, a definição de projeto robusto incide no conceito/filosofia de projetar produtos minimizando a influência dos fatores ruído, o que pode ser alcançado com diversas outras técnicas ou a partir da experiência dos intervenientes [32].

Taguchi engloba um conjunto de técnicas propostas para atingir o objetivo de um projeto robusto, entre as quais se destacam a utilização de ferramentas como otimização pela função perda e projetos de experimentos com matrizes ortogonais [25].

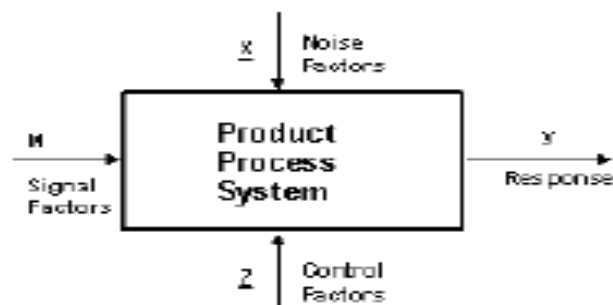
É preciso frisar também que o método foi desenvolvido com a grande preocupação de facilitar a sua aplicação prática, o que o dotou de grande notoriedade entre as empresas e profissionais, principalmente japoneses. Por outro lado, a sua repercussão, levou a muitas críticas de especialistas em estatística.

A metodologia parte de alguns critérios para a seleção dos procedimentos a serem executados e propõe, também, uma ordem sequencial para a execução dos mesmos[32].

### 3.3 Terminologia aplicada ao método Taguchi

O método Taguchi adota uma terminologia e uma nomenclatura muito característica. Na verdade, a sua exposição é de extrema relevância para uma boa explicitação de todos os conceitos e de toda a metodologia em geral [15].

Genericamente, um processo ou sistema pode ser representado por um modelo onde ocorre a transformação de algumas entradas em uma ou mais respostas, como observado pelo diagrama de Produto / Processo, da figura 3-1.



**Figura 3-1** Esquema do processo de controlo com a influencia de ruído [15]

Os termos genéricos mais aplicados neste método são :

- **Fator** – É uma variável cujo valor que assume tem uma influência relevante no valor da resposta;
- **Nível** – É o valor que cada um dos diferentes fatores assume para as diferentes experiências;
- **Resposta** – Variável cujo valor é originado e determinado por uma disposição definida de fatores com níveis pré-estabelecidos. [15]

Se as variáveis intrínsecas ao processo fossem todas controláveis, bastava apenas controlar os fatores para níveis alvo para produzir um produto com variância nula. Na realidade isto não acontece e a situação é bem mais complexa. Existem, ainda, fatores externos ao processo que vão descontrolar a relação funcional e controlável entre as variáveis intrínsecas. Estes fatores são variáveis que não podem ser controláveis durante a produção e podem causar perturbações no processo. À ação combinada destas variáveis dá-se o nome de perturbação ou ruído [15].

Segundo a literatura existem três tipos de ruído:

- **Ruído Externo** – Factores ambientais, tais como: temperatura ambiente, humidade, condições de uso que possam prejudicar as funções do produto;
- **Ruído Interno** – Alterações que ocorrem quando um produto se deterioriza durante o armazenamento, por fricção ou por desgaste das peças em uso;
- **Ruído unidade a unidade** – Diferenças entre produtos individuais devido a imperfeições no processo de fabrico, como por exemplo variações no *setup* da máquina [24].

Por mais que se tente é impossível eliminar na sua totalidade ou quase na totalidade o ruído de um determinado processo. Este método visa a redução da variabilidade originada pelo ruído, de modo a garantir a Qualidade do produto e a redução de custos.

### 3.4. Ferramentas utilizadas no método Taguchi

#### 3.4.1. Função perda

A função perda de Taguchi ou da Qualidade é definida como o valor esperado da perda monetária causada por desvios da característica de desempenho em relação ao valor desejado ou especificado. As perdas para a sociedade são medidas pelo desvio real da característica de Qualidade do produto do seu valor alvo [33][34].

Segundo Taguchi e Chowdhury, o uso e o desuso de um dado produto acarreta prejuízos ou perdas para a sociedade [33]. “Embora esta perda monetária não represente uma virtual perda ou dano, estes dados podem ser muito importantes e utilizados como índices de desempenho para uma tomada de decisão. “ [35][36].

O principal foco da otimização da Qualidade é a redução de custos, isto é, quanto menor for o prejuízo, melhor será a Qualidade do produto. Este conceito de perda mostra uma nova forma de pensar na melhoria da Qualidade, pois numa economia competitiva, a melhoria da Qualidade e a redução do custo faz-se necessariamente para que o produto se mantenha no mercado [37]. Segundo Ealey pode-se associar a cada característica de Qualidade de um produto uma função matemática, que expressa a relação entre a perda económica e o desvio encontrado em relação ao valor objetivo [38].

A distribuição probabilística dos valores obtidos na produção em grande escala é normal e não uniforme, ou seja, segue a função reduzida de Gauss como representado na equação 3-1 e figura 3-2 [33].

$$L(y) = k (y-m)^2$$

**Equação 3-1-** Equação da função perda

Onde :

$L(y)$  - valor da função;

$k$  - constante de proporcionalidade ou coeficiente de Qualidade;

$y$  - valor apresentado pelo produto, para a característica em observação,

$m$  – valor alvo.



**Figura 3-2-** Gráfico da função perda tipo quadrática para o caso *nominal é melhor* [39]

Quando  $y = y_0$  a perda é zero sendo então a inclinação da função perda. Isto é completamente apropriado porque  $y_0$  é o melhor valor para  $y$ . Segundo a função perda, qualquer afastamento da característica de Qualidade em relação ao valor nominal implica em perda, e a perda aumenta de forma quadrática conforme  $y$  se afasta de  $m$  [39].

O gráfico demonstra a função perda associada aos limites de especificação estabelecidos. O valor alvo ou nominal,  $y_0$ , representa o nível ideal do parâmetro de processo. Os dois limites de especificação  $y_0 - \Delta$  e  $y_0 + \Delta$ , são os limites de especificação simétricos padronizados. O eixo vertical é a medida do valor de perda devido ao desvio da característica do nível desejado[26].

Como esta função Taguchi prevê uma função perda que reflecte o desejo dos consumidores terem produtos produzidos de uma maneira mais robusta e o desejo dos produtores de produzirem mais, com Qualidade a menores preços, minimizando, assim, os gastos e as perdas para a sociedade.

Assim sendo a função perda de Qualidade é uma ferramenta utilizada por Taguchi com os seguintes objetivos[40]:

- Unifica os conceitos de Qualidade e de custo;

- Permite a otimização dos custos globais da produção e do uso do produto realizados pela empresa, clientes e sociedade.

### 3.4.2. Relação Sinal/Ruído

Com base na função-perda, Taguchi construiu diversos quocientes a que chamou de sinal/ruído (SN, *signal-to-noise*), sugerindo que a maximização desses quocientes constitua a via de minimização da função-perda [6][41].

Esta razão sinal-ruído permite identificar os factores que afectam a variação, ao contrário das respostas médias, que permitem identificar os factores que afectam a média. A razão sinal-ruído consolida vários ensaios num valor que reflecte a variação presente[42].

Assim, a função perda de Taguchi é aplicada de acordo com a característica de Qualidade final pretendida, existindo três relações SN, sendo as mais conhecidas as seguintes: menor-é-melhor, nominal-é-melhor e maior-é-melhor [33][43].

- **O valor nominal** é melhor usado quando se pretende diminuir a variabilidade em torno de um valor nominal. Exige-se este tipo de tolerância para muitos produtos, peças, elementos e componentes quando se prefere um tamanho (ou característica) nominal. Por exemplo: diâmetro interior/ exterior, humidade [10].

$$SN_T = 10\log\left(\frac{\bar{y}^2}{S^2}\right)$$

**Equação 3-2-** Equação sinal-ruído para a característica ( Valor nominal)

- **O menor valor é melhor** usado quando se deseja minimizar os resultados. Envolve uma característica não-negativa, cujo valor ideal é zero. Um exemplo típico de tal característica é a impureza [10].

$$SN_S = -10\log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n y_i^2\right)$$

**Equação 3-3-** Equação sinal-ruído para a característica ( Menor valor é melhor)

- **O maior valor é melhor** é usado quando se deseja maximizar os resultados. Nestes casos, não há valores nominais pré-determinados e quanto maior for o valor da característica, melhor será a Qualidade do produto [10].

$$SN_L = -10\log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right)$$

**Equação 3-4-** Equação sinal-ruído para a característica ( Maior valor é melhor)

### 3.4.3. Planeamento de Experiências de Taguchi -Arranjos Ortogonais

O planeamento de experiências é um processo estatístico que planeia e executa experiências, de modo a observar e registar os resultados obtidos.

Na verdade, uma experiência equivale a um ensaio, onde se efetuam de forma intencional alterações estipuladas aos níveis assumidos pelos fatores, com o conciso objetivo de observar as transformações que ocorrem na variável resposta [15].

De modo a organizar e detalhar as experiências a realizar, neste método estatístico é desenhada uma matriz ( $n \times m$ ) denominada matriz experimental. Nesta matriz a cada coluna ( $m$ ) corresponde um fator, e a cada linha ( $n$ ) corresponde uma disposição única de níveis atribuídos aos fatores, que caracteriza cada experiência[15].

Após a determinação do número de fatores e do número de níveis que estes fatores poderão assumir, é possível então determinar o número total de experiências existentes. Deste modo é, então, possível a construção da matriz experimental.

$$n^{\circ} \text{ exp}^{\circ} = n^{\circ} \text{ de níveis } n^{\circ} \text{ de fatores}$$

**Equação 3-5-** Equação para o calculo do número de ensaios num ensaio fatorial completo

Como verificado, um ensaio fatorial completo contempla todos os efeitos dos fatores na variável resposta, e ainda verifica todas as possíveis interações, porém este método não é aplicável quando existem muitos fatores. A título de exemplo, numa situação que se tem 7 fatores e 2 níveis, deve-se realizar um total de 128 ensaios. Um total de 128 ensaios envolve muito tempo e muitos recursos financeiros [6][44].

Com o objetivo de reduzir o número elevado de experiências foi criado o método de Taguchi baseado em matrizes ortogonais assemelhando-se a um plano fatorial fracionado. Assim o processo é simplificado reduzindo-se o número total de experiências bem como se promove a normalização das matrizes [45].

Os arranjos ortogonais são uma invenção matemática antiga e o seu registo mais antigo é de 1897 por Jacques Hadamard, matemático francês. Só a partir da Segunda Guerra Mundial é que este recurso começou a ser reconhecido e valorizado. Genichi Taguchi teve como objetivo do seu trabalho o projeto de parâmetros, que utiliza o planeamento de experiências com base no planeamento fatorial fraccionado [46].

Na verdade, este método reduz o número de experiências contabilizando apenas um número de experiências que garanta robustez ao processo de controlo. Para que tal ocorra, o número de experiências deve ser igual ou superior ao número de graus de liberdade relativos ao processo [45].

A seleção dos ensaios passa pela forma porque cada fator assume os possíveis níveis o mesmo número de vezes. Este número de vezes que os valores se repetem é contabilizado na totalidade dos ensaios da matriz. Deste modo origina-se assim uma matriz experimental do tipo ortogonal [15].

A título de exemplo, a partir de um plano experimental de 3 fatores a 2 níveis é possível criar uma matriz ortogonal de Taguchi [15].

Aplicando a expressão verifica-se, então, que são necessárias pelo menos 4 experiências para que o processo de controlo seja robusto.

Nº experiência	Nº coluna (fatores)		
	1	2	3
1	0	0	0
2	0	1	1
3	1	0	1
4	1	1	0

**Figura 3-3-** Exemplo de arranjo Ortogonal L4[47]

A figura 3-3 retrata um exemplo de uma matriz de um planeamento experimental que é composto por 3 fatores, sendo que estes podem assumir 2 níveis (0 ou 1). O “0” representa o nível mais baixo e o “1” o nível superior [15].

A matriz apresentada anteriormente é uma matriz que apresenta ortogonalidade e apresenta também o número mínimo de experiências que garante robustez ao processo - neste caso 4. Estes critérios serão abordados posteriormente.

As matrizes são identificadas pela letra “L” seguida de um número que indica a quantidade de ensaios. Tomando como exemplo a matriz ortogonal L4, afere-se que necessita de 4 ensaios e que permite a utilização de dois níveis para cada fator. Os arranjos

ortogonais com dois níveis são denominados L4, L8, L12, L16 e L32, com três níveis são designados L9, L18 e L27 [45].

Na tabela 3-1 são apresentados alguns tipos de arranjos ortogonais de Taguchi.

**Tabela 3-1-** Alguns tipos de arranjos ortogonais de Taguchi [38]

Arranjo Ortogonal	Número de Ensaios	Número de Níveis	Número Máximo de Fatores
L4	4	2	3
L8	8	2	7
L9	9	3	4
L12	12	2	11
L16	16	2	15
L18	18	3	8
L27	27	3	13
L32	32	2	31

Outra das principais razões da utilização dos arranjos ortogonais reside no fato de se atribuir significado a efeitos fatoriais de alta reprodutibilidade. Especificamente, na utilização de um arranjo ortogonal para analisar a diferença de dois níveis, visa-se o efeito médio, quando são variados os níveis dos outros fatores [48].

Quando a influência do primeiro e segundo níveis sobre os valores experimentais mantém-se consistente mesmo se as condições dos outros fatores mudam, esta influência parecerá relevante mas quando o efeito da diferença entre os níveis reverte ou muda acompanhando mudanças nas condições dos outros fatores, o efeito será diminuto [48].

Para escolha da matriz ortogonal a usar, deve-se analisar alguns fatores de forma a que a escolha da mesma seja mais adequada, correcta e eficaz [18].

1. Definir o número de variáveis (fatores) e respetivos níveis:

A escolha dos diversos fatores é uma etapa de extrema importância , pois a incorreta seleção dos mesmos, vai tornar o resultado pouco claro, não garantindo a robustez do processo e não se atingindo o objetivo proposto [19].

Para facilitar esta tarefa, os fatores devem partir da experiência do utilizador e os conhecimentos de antemão sobre o processo, ser o mais independentes possível, ter uma grande influência na resposta do processo, ter aplicabilidade em produção, serem possíveis de ser controláveis e serem “inputs” e não “outputs” do processo [19].

Para a determinação dos níveis de cada fator, existem algumas regras que devem ser seguidas:

- Se possível, iniciar o processo com 2 níveis, a não ser que existam comportamentos não lineares. Quanto mais níveis forem definidos, mais completo é o sistema;
- Escolher níveis que sejam exequíveis em produção;
- Seleccionar fatores em torno dos valores atuais;
- Não se pode excluir que a disponibilidade de tempo e custo podem influenciar a escolha de cada fator [49].

Além do anteriormente indicado, existem mais alguns completos que auxiliam a escolha dos fatores quando possível: realização de um *brainstorming*, em que devem participar os especialistas mais experientes do processo/produto e com conhecimentos estatísticos, utilização de um fluxograma do processo para melhor percepção de todas as etapas, utilização de diagramas causa-efeito de Ishikawa, entre outros [19].

## 2. Definir interações entre fatores:

Da redução do número de experiências resulta, inevitavelmente, alguma redução na informação que é possível obter das experiências. Uma das suas consequências mais indesejáveis é que os efeitos de alguns factores se apresentem misturados com os efeitos de algumas interações entre factores. Existem fatores que na presença de outros se comportam de forma diferente, influenciando o resultado da experiência. A este fenómeno dá-se o nome de interação. Taguchi forneceu duas ferramentas que auxiliam na determinação de fatores e interações dos arranjos. Cada arranjo ortogonal possui uma série diferente de gráficos lineares e uma tabela triangular associada a ela [50].

A partir deste gráfico linear, desenvolvido por Taguchi, pode-se ilustrar a influência de cada fator e a interação dos mesmos no problema. Esses gráficos são práticos na medida em que fornecem uma maneira rápida para configurar os fatores e suas interações, de modo a não permitir confusão entre fator e interação nas colunas da matriz experimental. A título de exemplo, no arranjo ortogonal L4, os pontos representam as colunas referentes a cada fator com dois níveis e a linha que os interliga representa a coluna de interação entre eles como representado na figura 3-4.[51]



**Figura 3-4-** Gráfico linear do arranjo ortogonal L4[51]

### 3. Determinar os graus de liberdade:

Os graus de liberdade são caracterizados como uma medida da quantidade de informação que é possível extrair de cada fator. Quanto mais graus de liberdade, mais informação se pode obter. De seguida, são apresentadas as expressões para o cálculo de graus de liberdade [19].

**Grau de liberdade para um dado fator:** É a medida da quantidade de informação que pode ser determinada a partir de um conjunto de dados, sendo determinados pelas equações seguintes:

$$GL_A = \text{número de níveis de } A - 1$$

**Equação 3-6-** Equação do cálculo do número de graus de liberdades de um dado fator A

**Número de graus de liberdade para uma interação (A X B)( caso sejam consideradas) :** É igual à multiplicação dos graus de liberdade dos fatores da interação.

$$GL_{A \times B} = GL_A \times GL_B$$

**Equação 3-7-** Equação do cálculo do número de graus de liberdades de uma interação A x B

**Número total de graus de liberdade:** É obtido pela soma dos graus de liberdade dos fatores com os graus de liberdade das interações.

$$GL_{\text{totais}} = GL_{\text{fatores}} + GL_{\text{interações}}$$

**Equação 3-8-** Equação do cálculo do número total de graus de liberdades .

Após o processo de escolha dos níveis, interações e cálculo dos graus de liberdade, a escolha de uma matriz adequada ao processo temos pressupostos que devem ser seguidos:

- A dimensão da matriz deve ser a menor possível;
- Com o número de graus de liberdade é escolhida a menor matriz ortogonal possível;
- O número de experiências a realizar é igual ao número de linhas da matriz, e deve ser igual ou superior ao número de graus de liberdade totais

$$L_n, n \geq GL_{\text{totais}}$$

**Equação 3-9-** Índice da matriz e número de graus de liberdade

$L_n$  representa a matriz com  $n$  graus de liberdade, o  $n$  o número de graus de liberdade e  $GL_{\text{totais}}$  o número total de graus de liberdade. A equação 3-6 demonstra que o índice da matriz

deve ser sempre superior ao número total de graus de liberdade. Por exemplo, para um sistema com um total de 7 graus de liberdade, é necessário uma matriz L8 [15][19].

#### 3.4.4. Tabela ANOVA

A análise de variância, em inglês *Analysis of Variance* (ANOVA), é uma técnica estatística utilizada para medir a grau de confiança de terminados dados obtidos, identificando os efeitos principais e sua interação [50].

Esta técnica não analisa os dados diretamente, mas determina sua variabilidade, daí a sua importância. A análise fornece a variância de fatores controláveis e não controláveis, e desta forma, é possível prever condições operacionais mais robustas.

A análise efectuada aos resultados das experiências permite identificar os fatores que apresentam maior contribuição na diminuição da variabilidade e simultaneamente tem como objetivo ajustar a média da variável a controlar e, ainda, identificar os melhores níveis dos fatores de controlo que conduzem às melhores características de Qualidade do produto.

Esta análise baseia-se essencialmente na aplicação do teste da distribuição “F” de Snedecor-Fisher para analisar cada fator através de da comparação da variância dos fatores com a variância obtida “entre” estes.

O valor padrão de F de Snedecor ou  $F_{crítico}$ , comparado com o valor encontrado na ANOVA leva em consideração o nível de confiança, o grau de liberdade associado a fonte de variação e o grau de liberdade associado ao erro. Assim, o próximo passo é a determinação do valor de  $F_{crítico}$  obtido pela tabela de Snedecor-Fisher. Se o valor de F obtido na ANOVA for superior ao  $F_{crítico}$ , o fator ou interação de fatores correspondente exerce influência na variável resposta, do contrário, o fator ou interação de fatores correspondente ao F obtido na ANOVA que é menor que o  $F_{crítico}$  não tem significância no processo, não exercendo influência alguma sobre o mesmo do ponto de vista da otimização deste.

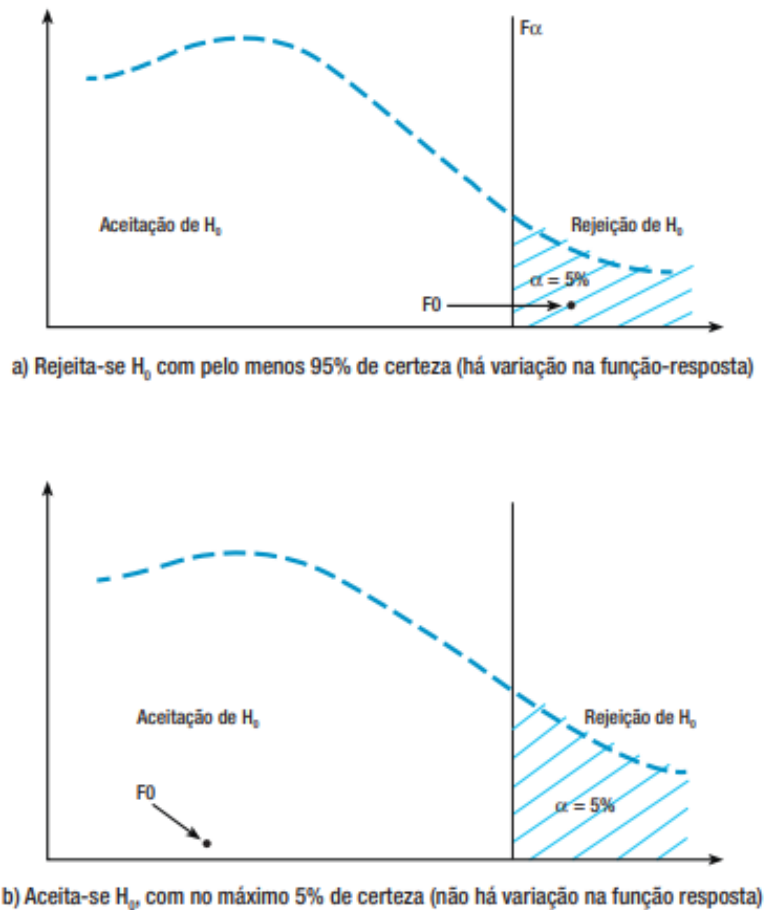
A partir desta definição, define-se o valor-p, valor estatístico utilizado para sintetizar o resultado de um teste de hipóteses, cujos fatores/interações com valor-p menor que 0,05 causam efeitos significativos na variável resposta.

Para um nível de confiabilidade de 95%, dizer que um fator é significativo, equivale a afirmar que se a resposta for alterada, é porque ocorrem mudanças de níveis.

1ª Hipótese →  $H_0$ : Pressupõe-se que a mudança do nível de um fator não altera a variável resposta;

2ª Hipótese →  $H_1$ : Pressupõe-se que a mudança do nível de um fator altera a variável resposta.

Na figura seguinte apresenta-se o comportamento gráfico da variável resposta, frente ao nível de significância.



**Figura 3-5-** Comportamento gráfico da variável resposta, frente ao nível de significância.[49]

Na tabela ANOVA os resultados são apresentados numa tabela característica, sendo os mais comuns:

- **Número total de ensaios:** é a soma total dos ensaios realizados em cada nível dos parâmetros, sendo calculada de acordo com a equação 3-10.

$$\text{Número total de ensaios} = n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

**Equação 3-10-** Equação do cálculo do número total de ensaios

- **Grau de liberdade:** Como apresentado anteriormente, é a medida da quantidade de informação que pode ser determinada a partir de um conjunto de dados, sendo determinados pelas equações seguintes

$$f_A = \text{número de níveis de } A - 1$$

**Equação 3-11-** Equação do cálculo do número de graus de liberdades de um dado fator A

$$f_t = \text{número total de resultados} - 1 = (\text{número total de condições de ensaio} \times \text{número de repetições}) - 1$$

**Equação 3-12-** Equação do cálculo do número total de graus de liberdades

$$f_e (\text{numero de graus de liberdade para a variância do erro ou residual}) = f_t - f_A - f_B - f_C$$

**Equação 3-13-** Equação do cálculo do número de graus de liberdades para a variância do erro

- **Soma dos Quadrados:** É a medida do desvio de um dado experimental a partir do valor médio dos dados. A soma de cada desvio quadrado enfatiza o desvio total.

$$SQA = t \left( \sum_{i=1}^q E_{ip} - y_i \right)^2$$

**Equação 3-14-** Equação do cálculo da soma dos quadrados para um dado fator

$$SQ_{\text{erro}} = SQ_{\text{Total}} - SQA - SQB$$

**Equação 3-15-** Equação do cálculo da soma dos quadrados do erro

- **Variância:** A variância é determinada a partir da soma dos quadrados da resposta de cada combinação que envolve o factor em questão a dividir pelo número de graus de liberdade de cada factor.

$$VA = \frac{SQA}{f_A}$$

**Equação 3-16-** Equação do cálculo da Variância para um dado factor A

- **Taxa de variância ou Teste F:** É a razão entre a variância do fator e a variância do erro. Mede a significância do fator analisado em relação à variância de todos os fatores incluídos no erro. O valor obtido deve ser comparado com uma tabela padrão para a determinação do nível de confiança. O valor F é localizado nas tabelas padrões na intersecção entre a coluna correspondente ao grau de liberdade do numerador, e a linha correspondente ao grau de liberdade do denominador.

$$FA = \frac{VA}{V_{\text{Erro}}}$$

**Equação 3-17-** Equação do fator F de um dado fator A

- **Percentagem de Contribuição:** Indica a influência que cada fator tem em reduzir a variação total observada numa dada experiência.

$$\%A = \frac{FA}{F_{\text{Total}}}$$

**Equação 3-18-** Equação da percentagem contribuição

Na tabela seguinte é apresentada uma tabela de análise de variância.

Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrado Médio(QM)	F
Fator A	SQ <sub>A</sub>	a - 1	SQ <sub>A</sub> / gl <sub>A</sub>	QM <sub>A</sub> / QM <sub>ERRO</sub>
Fator B	SQ <sub>B</sub>	b - 1	SQ <sub>B</sub> / gl <sub>B</sub>	QM <sub>B</sub> / QM <sub>ERRO</sub>
Interação AB	SQ <sub>AB</sub>	(a - 1) (b - 1)	SQ <sub>AB</sub> / gl <sub>AB</sub>	QM <sub>AB</sub> / QM <sub>ERRO</sub>
Erro	SQ <sub>ERRO</sub>	ab(n - 1)	SQ <sub>ERRO</sub> / gl <sub>ERRO</sub>	
<b>Total</b>	SQ <sub>Total</sub>	abn - 1		

**Figura 3-6-** Exemplo de uma tabela de análise da variância.

### 3.5. Etapas do método Taguchi

O principal objetivo deste método reside na otimização das características do processo ou de um produto, através da identificação e ajuste dos seus fatores controláveis, que irão minimizar a variação do produto final, em relação ao seu objetivo. Ao ajustar os fatores no seu nível ótimo, os produtos podem ser fabricados de maneira a que se tornem mais robustos a toda e qualquer mudança que possa ocorrer e que seja incontrolável [35].

Antes de começar a realizar as etapas, é necessário recolher os dados e estudar todo o processo onde se quer implementar ou utilizar este método. Após este estudo, é determinado o objetivo do trabalho e definido o objetivo [19].

Em seguida, são identificados os fatores e possíveis interações, escolhendo o desenho e matriz ortogonal apropriada. Após esta fase, são realizados os ensaios e são analisados os resultados através de uma análise estatística. Por fim, são escolhidos os melhores parâmetros e realizados testes de validação. Se os resultados não forem os esperados, será necessário repetir os ensaios, com novos parâmetros e fatores até os resultados serem satisfatórios.

Uma metodologia base foi proposta por diversos autores que trabalharam nas filosofias criadas por Taguchi. Como referido, é uma proposta que pode se adaptar caso a caso e está descrita a seguir [37][28][49].

1. **Definição do problema a resolver** - A compreensão do problema bem como de todas as especificidades do processo é essencial de modo a que se possa planear e estruturar a experiência a realizar;
2. **Determinação do objectivo da experiência** - Nesta fase são indicadas as variáveis de saída e definido o que se espera desses resultados. É importante saber como medir a *performance* dos resultados;
3. **Identificação dos factores que exerçam influência nos resultados finais** - Deve-se recorrer a um grupo de pessoas associadas ao produto ou ao processo;
4. **Identificação do maior número possível de factores;**
5. **Realização de uma análise aos factores escolhidos e à sua influência no produto final e seleção dos que se prevê que sejam mais importantes** - Separar em factores de ruído e de controlo;
6. **Determinação do número de níveis a testar e os valores a serem utilizados em cada nível para cada facto** - Assim, determina-se também o número de graus de liberdade inerente a cada factor. É recomendável que, numa primeira fase, sejam testados mais fatores com menos graus de liberdade cada

um, para que o projecto seja mais preciso. Numa segunda fase experimental, deve reduzir-se o número de fatores, restringindo-se apenas aos que maior influência têm, aumentando assim os graus de liberdade;

**7. Identificação das interacções entre factores caso existam** - As interacções aumentam os graus de liberdade de um problema, tornando-o mais complexo;

**8. Escolha da matriz ortogonal que representa as experiências práticas dos dados seleccionados anteriormente;**

**9. Realização da experiência prática;**

**10. Análise dos resultados, obtendo as razões sinal/ruído e a tabela ANOVA.;**

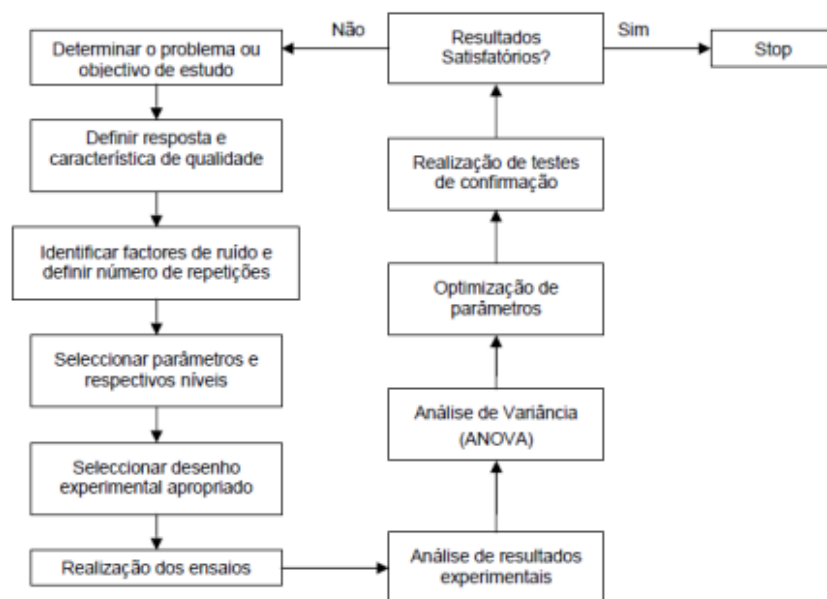
**11. Interpretação dos resultados;**

**12. Selecção dos níveis ótimos dos fatores de controle que mais influenciam e previsão dos resultados esperados;**

**13. Realização da experiência de confirmação;**

**14. Retornar à etapa 4 se o objetivo da experiência não for alcançado e uma otimização adicional for possível com fatores confirmados.**

Seguidamente é apresentado um esquema mais simples das etapas propostas a seguir neste método (Figura 3-7).



**Figura 3-7-** Fluxograma das etapas do método Taguchi [19]

## Capítulo 4- O curtume da pele

O estudo de caso de aplicação do método Taguchi, neste trabalho, incide no desenvolvimento de um processo de estabilização térmica da pele sem o recurso a crómio. Assim, o autor achou relevante e adequado a existência de um capítulo versando a indústria de curtumes e o processo de curtume.

### 4.1. A indústria do curtume

A origem da indústria de curtumes está intimamente relacionada com imagem do homem primitivo, que utilizava as peles como agasalho. Esta é, possivelmente, a origem mais provável de toda a indústria de curtumes e, conseqüentemente, também da indústria de curtumes nacional [52].

Ao longo do tempo esta indústria sofreu um processo evolutivo, beneficiando do espírito criativo dos mais diversos povos e civilizações, o que levou a uma diversificação de características e aplicações para a utilização das peles [53][52].

A nível nacional, o nosso contributo no desenvolvimento dos curtumes dita da época dos Descobrimientos, que proporcionou a introdução de novas substâncias vegetais no processo de curtume [53].

Em Portugal os primeiros passos no desenvolvimento desta indústria surgiram nos séculos XVI e XVII, nos quais se assistiu a uma quantidade de artesãos dos curtumes em Guimarães, Porto e Alcanena, zonas essas que atualmente detêm grande percentagem da indústria de curtume apesar do setor se ter disseminado um pouco por todo o país. [54][52]

Segundo dados fornecidos pela associação portuguesa dos industriais de curtumes (APIC), o sector de curtumes em Portugal é composto por 70 empresas, com maior incidência na zona de Alcanena [52][53].

## 4.2. O curtume

### 4.2.1. A pele

A pele é conhecida como o maior órgão de um corpo e é uma estrutura externa do corpo dos animais, geralmente coberta com pelo ou lã e formada por várias camadas sobrepostas [55].

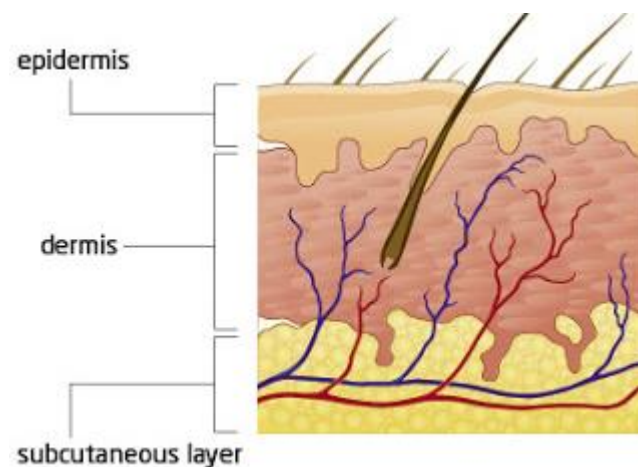
Esta estrutura do corpo tem como funções [56] :

- Proteger o corpo;
- Regular a temperatura corporal;
- Eliminar substâncias indesejáveis;
- Armazenar substâncias gordas;
- Proteger os tecidos internos;

A pele pode fornecer informações importantes e específicas sobre o animal de onde provém a matéria-prima, como a idade, sexo, alimentação, meio ambiente e estado de saúde [56].

A estrutura histológica da pele varia de espécie para espécie, sendo de forma geral composta por três camadas principais como representado na figura 4-1-[55].

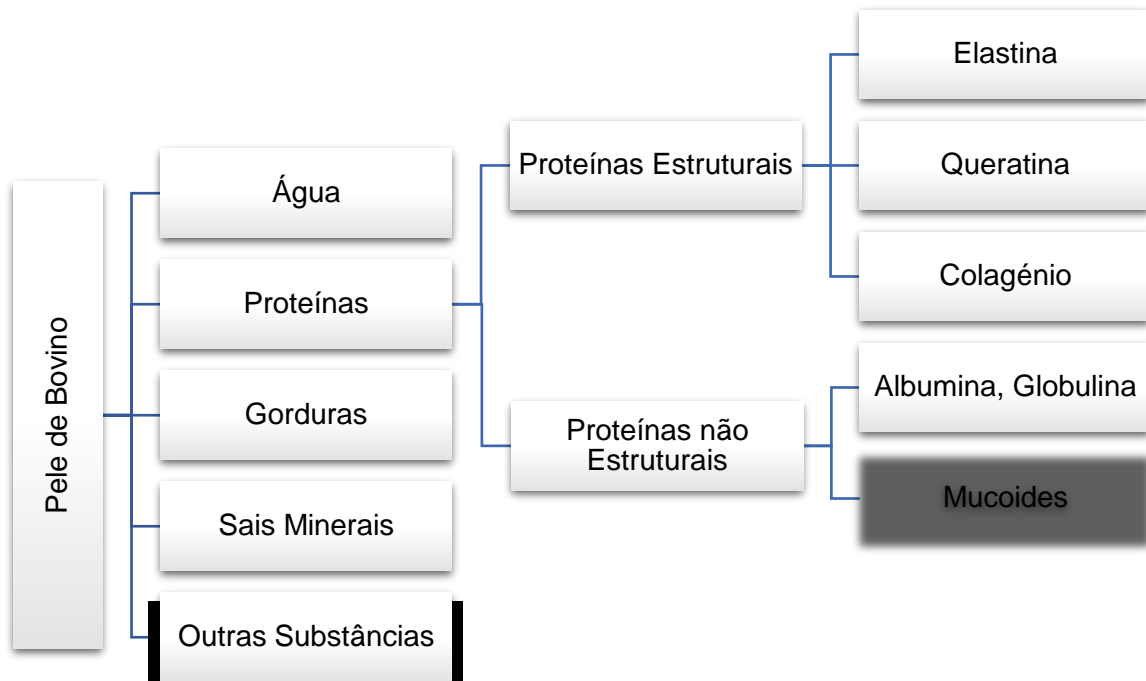
- Epiderme
- Derme (Camada reticular+ Camada papilar)
- Tecido subcutâneo



**Figura 4-1** - Secção transversal da pele do bovino[57]

Segundo a literatura pode dizer-se que a pele fresca é composta por um tecido de proteínas fibrosas em volta de um líquido aquoso. Este líquido é composto por proteínas globulares, gorduras e substâncias minerais e orgânicas [58].

Os principais componentes estão apresentados na figura 4-2.



**Figura 4-2-** Exemplo da composição de uma pele de bovino.[59]

#### 4.2.2. Tipo de Curtumes

Para que a pele animal possa ser usada, esta passa por um conjunto de fases que permitem a transformação do curtume em couro. Sendo a pele matéria orgânica, é necessário impedir a degradação da mesma. Como tal, a fase de curtume é uma das etapas fundamentais deste processo de transformação [53].

A etapas anteriores ao processo de curtume propriamente dito criam condições na pele para que os agentes de curtume possam ser utilizados. [53] Estes agentes de curtume podem ser de três tipos [59]:

- Vegetais;
- Sintéticos;
- Minerais.

O processo mais utilizado é o curtume mineral com crómio, pela celeridade do processo e pela Qualidade do couro obtido. Porém, este processo acarreta um impacto ambiental negativo muito acentuado, gerando efluentes muitos nocivos ao meio ambiente. Esta é a principal razão pela qual é necessário um apertado e incessante acompanhamento do processo, bem como estudos de otimização do mesmo [53].

Assim sendo, as classificações dos tipos de curtume estão representadas na figura seguinte.

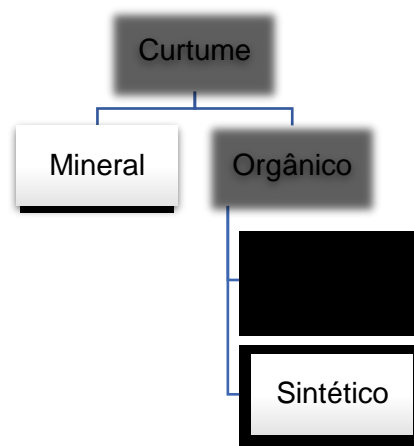


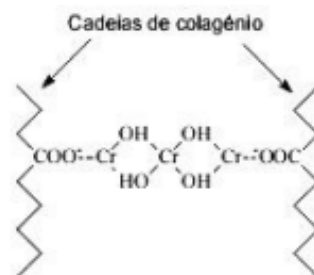
Figura 4-3 - Esquema representativo dos tipos de curtumes existentes

- **Curtume Mineral**

O curtumes mineral pode ter por base compostos de crómio, alumínio, zircónio, silício, entre outros metais.[60] A utilização do crómio tem dominado a indústria de curtumes nas últimas décadas, sendo o processo mais utilizado, porque para além da rapidez com que é executado também produz peles com propriedades físicas e químicas mais desejáveis. A sua grande utilização é devida à sua alta disponibilidade e ao preço mais baixo do que os restantes agentes. Por outro lado, o seu impacto ambiental é enorme [54], [59].

Os agentes de curtume mineral têm um mecanismo de atuação diferente dos vegetais e sintéticos. Nos curtumes minerais, o tamanho molecular dos agentes é, inicialmente, muito menor causando um enchimento do couro significativamente inferior, isto é, possuem uma maior capacidade de penetração nas fibra [59].

Na figura 4-4 é apresentada a ligação entre o agente de curtume sulfato básico de crómio e as fibras de colagénio.



**Figura 4-4**-Ligação do complexo de crómio com as cadeias de colagénio [59]

Em termos práticos, com a utilização de um curtume mineral com compostos de crómio a pele pode atingir uma temperatura de contração superior a 100°C, sendo este valor muitas vezes utilizado como referência. O crómio é conhecido como sendo o melhor estabilizador do colagénio, devido às características únicas do seu ião metálico. A estabilização da pele pelo crómio é obtida pela criação de ligações transversais coordenadas do ião metálico com a proteína, formando complexos com grupos carboxílicos [59].

- **Curtume Vegetal**

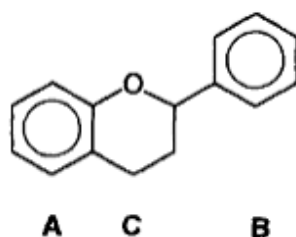
O curtume vegetal é uma tecnologia bastante antiga que envolve o tratamento de peles animais com plantas ricas em taninos [61]. Resumidamente, o curtume vegetal assenta num tratamento em meio aquoso das peles previamente lavadas, depiladas e descarnadas, com compostos vegetais de plantas. Estes compostos são designados na indústria por extractos vegetais contendo taninos [61].

Os taninos naturais constituem um conjunto muito vasto e heterogéneo de compostos orgânicos polifenólicos. Estes distinguem-se pela sua capacidade de se ligar e precipitar não só com proteínas, como é o caso do colagénio da pele, mas também com polissacáridos. Estes compostos podem apresentar um peso molecular muito variável [62].

Os taninos naturais podem encontrar-se em várias partes do vegetal, como na madeira, casca, frutos ou sementes, e são constituídos por polifenóis, podendo ser classificados em hidrolisáveis ou condensados [63][59].

Os taninos hidrolisáveis são ésteres formados geralmente por D-glucose, cujos grupos hidroxilo se encontram parcial ou totalmente esterificados com ácidos fenólicos do tipo ácido gálico ou derivado. Estes taninos degradam-se por hidrólise decompondo-se nos seus constituintes [62].

Os taninos condensados são compostos da família dos flavonóides, monómeros do tipo catequina como apresentado na figura 4-5. Estes taninos, em soluções alcoólicas acidificadas e aquecidas, podem se degradar e formar por oxidação, antocianidinas e, por condensação, flobafenos [62].



**Figura 4-5**-Esquema geral de um anel flavonoide.[59]

Apesar do grande protagonismo do crómio, o curtume a vegetal continua a ser o mais adequado no fabrico de alguns artigos para calçado.

Muitas plantas são conhecidas pelo seu teor em taninos, porém nem todas são utilizadas nestas industria. Na tabela 4-1 apresenta-se uma tabela com exemplos de extratos de origem vegetal.

**Tabela 4-1**-Tabela com exemplos de extratos de origem vegetal e a sua classificação[63]

<b>Materiais / Tecidos Vegetais</b>	<b>Designação Vulgar (nome botânico)</b>	<b>Classificação Química</b>
<b>Cascas</b>	Carvalho ( <i>Quercus</i> spp.)	Mistura de hidrolisáveis e condensados
	Mimosa ( <i>Acacia eurnsii</i> )	Condensados
<b>Folhas</b>	Murta ( <i>Myrtus communis</i> )	Hidrolisáveis, Galhotaninos
	Lentisco ( <i>Pistacia lentiscus</i> )	Hidrolisáveis
	Sumagre ( <i>Rhus coriaria</i> , <i>R. cotinus</i> )	Hidrolisáveis, Galhotaninos
<b>Frutos</b>	Valonado (cúpulas de bolotas de <i>Quercus aegilops</i> )	Hidrolisáveis, Elagitaninos
	Tara (vagens de <i>Caesalpinia spinosa</i> )	Hidrolisáveis, Galhotaninos
<b>Galhas</b>	Alepo, turco ( <i>Quercus infectoria</i> )	Hidrolisáveis, Galhotaninos
<b>Madeira</b>	Castanheiro ( <i>Castanea sativa</i> )	Hidrolisáveis, Elagitaninos
	Quebracho ( <i>Schinopsis lorentzii</i> , <i>S. balansae</i> )	Condensados

- **Curtume Sintético**

Os agentes de curtume sintéticos são compostos orgânicos como aldeídos, resinas ou taninos sintéticos. Este tipo de curtume aumenta a penetração de outros agentes, sendo habitualmente utilizado como agente complementar na fase de pré-curtume, curtume e recurtume, ou mesmo como auxiliare dos sais de crómio no próprio curtume a crómio [53] [59].

Este tipo de curtume, apesar de produzir um couro estável, não atinge o enchimento e a maleabilidade desejáveis quando comparado com um curtume vegetal ou mineral. Apesar disso, este tipo de curtume proporciona ao couro melhores características a nível de tingimento [53].

Os agentes de curtume sintéticos permitem atingir temperaturas de contração em torno de 80°C [62].

Uma das principais razões para a não utilização deste tipo de curtume tem a ver com o custo, normalmente superior ao verificado no cutrtume a crómio.

### **4.3. O processo da industria de curtume.**

Desde sempre que o homem tem vindo a fazer uso da pele dos animais, tornando-se imperativo que esta se torne num produto estável em condições de uso evitando a sua putrefacção [49][60].

Terminada a esfola, processo que pode decorrer por via manual, mecânica ou por arranque, a pele deve ser submetida imediatamente a diferentes processos de conservação. Este processo pode ser efectuado por salga, salmoura, secagem, misto ou frio. A escolha do método de conservação das peles depende essencialmente do tempo, da quantidade de sal, do preço, do animal e do produto final desejado[65]. Após o término deste processo, a pele está em condições de ser comercializada e transportada para ocorrer a sua transformação em couro.

A transformação da pele em estado bruto até ao produto acabado, o “couro”, envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas e de processos físico-químicos, os quais são descritos em seguida [66].

#### **1. Receção**

As peles em estado cru geralmente são compradas no estado verde salgado.

Posteriormente, após a esfola são submetidas a um processo de conservação por sal.

Após um rigoroso controlo de Qualidade do peso total e do peso por peça, as peles são recepcionadas. Após a recepção, as peles sofrem um processo de aparação, sendo então separadas por lotes para a produção baseando a sua triagem na origem das peles e no seu peso por peça. Da aparação referida resultam resíduos sólidos [59][66].



**Figura 4-6** - Pele verde salgada[66]

## **2. Ribeira**

Esta etapa é uma das mais demoradas e tem por finalidade a limpeza e eliminação de diferentes partes e substâncias interferentes na pele. Tem ainda como objetivo a preparação da matriz de fibras de colagénio para que esta reaja adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes. Fazem parte desta fase diversas operações de natureza química e física. Em suma esta fase é onde a pele é preparada para o curtume [59][53].

**a. Molho** - Tratamento da pele em banho aquoso para restabelecer o seu estado de hidratação existente na pele na vida do animal. Outro importante objetivo desta etapa é eliminar as sujidades, sangue, sal, etc[66].

O processo é realizado em fulões ou tanques de molho e a sua escolha recai de acordo com as características das peles ou conforme o tipo de conservação pretendido [59].

A importância desta etapa para o processo reside no facto da hidratação funcionar como primário nas fases posteriores, conduzindo os diferentes produtos químicos em solução ao contacto com as fibras de colagénio permitindo que as reacções químicas ocorram [59].

**Produtos químicos utilizados:** tensoactivos, electrólitos, enzimas e bactericidas.

**Duração:** 6 a 48 horas.

**b. Caleiro** - Esta fase destina-se à destruição, através da utilização de produtos químicos em meio alcalino, do pêlo e da epiderme da pele e ao inchamento da estrutura fibrilar, ou seja, ocorre a abertura da estrutura fibrosa para facilitar o contacto com os restantes produtos, como é o caso das aminas e da soda [59][66].

**Produtos químicos utilizados:** hidróxido de cálcio, sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio, aminas.

**Duração:** 16 a 48 horas.

**c. Descarna mecânica**– Durante a descarnagem há uma remoção mecânica do tecido subcutâneo, através de um rolo de lâminas. A divisão da pele nesta fase, denominada divisão em tripa, é uma operação tecnicamente difícil de realizar, sendo por isso frequentemente operada numa fase posterior do processo, após o curtume [65]. O resíduo sólido gerado nesta operação é normalmente designado por raspa tripa [66].



**Figura 4-7** - Descarna mecânica[66]

### **3. Curtume**

As peles provenientes da fase de ribeira seguem para a fase do curtume onde são tratadas de modo a ficarem termicamente estáveis e resistentes à putrefacção, ou seja, a transformação das peles em couros, conferindo à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas. No fim desta fase, o couro pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético. Esta fase consiste basicamente nos seguintes processos [59][64]:

**a. Desencalagem** – Nesta etapa ocorre a eliminação de substâncias alcalinas do interior da pele através de lavagens e produtos químicos, anulando simultaneamente o inchamento alcalino verificado no caleiro. Neste processo há redução do pH mas um valor próximo de 8. Este valor é o adequado para a etapa posterior, a purga [66].

**Produtos químicos utilizados:** Sais de amónio, bissulfito de sódio, ácidos fracos, etc.

**Duração:** 20 a 120 min.

**b. Purga** – A purga tem como principal objetivo a eliminação das proteínas presentes na pele que não têm função estrutural. É realizada no mesmo banho da desencalagem. Nesta etapa são adicionadas enzimas que atuam sobre a pele retirando resíduos de epiderme e de queratina relaxando a sua estrutura. Tem como vantagens conferir à pele maciez e flexibilidade [53][66].

**Produtos químicos utilizados:** enzimas.

**Duração:** 15 a 60 min.

**c. Piquelagem** - É a preparação das fibras de colagénio para uma fácil penetração do agente de curtume, baseando-se num tratamento com sal e ácido em banho aquoso de modo a reduzir o pH para valores ácidos[66]. Esta operação representa um complemento da desencalagem e tem ainda a importante acção de interromper definitivamente a fase de purga [59][65].

**Produtos químicos utilizados:** cloreto de sódio, ácido formico, ácido sulfúrico.

**Duração:** 1 a 4 horas, ou mesmo 16 horas com repousos intermédios.

**d. Curtume** – Esta fase decorre no mesmo banho da piquelagem com o intuito de conferir à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas consoante o desejado [59][66].

Esta etapa consiste em adicionar um agente de curtume que vai reagir com o colagénio da pele, fixando-se na forma de um complexo com os grupos carboxílicos terminais de cadeias de aminoácidos. Em casos específicos pode ser necessário realizar um desengorduramento. Os agentes de curtume adicionados podem ser minerais, sintéticos e vegetais [59][65].

**Produtos químicos utilizados:** dependem do tipo de curtume podendo ser sais minerais (os sais de crómio são os mais utilizados), extractos vegetais, aldeídos e outros.

**Duração:** depende do tipo de curtume e pode variar entre algumas horas ou algumas semanas.

**e. Escorrimento** – Esta fase resulta de uma operação mecânica em que a pele é espremida de forma a eliminar parte da água [66]. Após um período de repouso, as peles são escorridas por compressão mecânica entre dois feltros de modo a retirar o excesso de água e conseqüentemente um alisamento da pele, facilitando o seu posterior manuseamento [64].

Nesta fase a pele é internacionalmente designada por *wet-blue* (no caso de curtume a crómio) [64].

#### **4. Rebaixamento**

O rebaixamento é a fase de fabrico em que se acerta a espessura da pele consistindo em duas importantes operações mecânicas:

**a. Divisão** - Nesta operação, a partir de uma lâmina de aço a pele curtida é dividida, acertando a espessura da pele, a outra parte designado popularmente como lado da carne, é posteriormente tratado [66]. Este processo realiza-se de forma mecanizada, ajustada de acordo com as características do artigo a ser produzido. Para que o processo ocorra sem problemas é necessário que a pele tenha elevada estabilidade térmica. Desta fase resultam resíduos sólidos normalmente designados por retalhos curtidos [53].

**b. Rebaixamento** – Esta etapa surge devido a pouca precisão da etapa de divisão. A pele é então submetida à raspagem do lado da carne através de um rolo de lâminas de forma a se obter a espessura pretendida. Produzem-se assim resíduos sólidos curtidos, designados raspa *wet-blue* no caso do curtume com sais de crómio, pois apresentam uma tonalidade azul. Caso se utilizou um agente vegetal os resíduos adquirem o nome de raspa vegetal [66][65].

#### **5. Tinturaria**

Esta etapa é realizada em meio aquoso com o objectivo de conferir características e especificidades muito próprias á pele como textura, coloração, entre outros. Os tratamentos referidos são os seguintes [66]:

**a. Neutralização** – Esta etapa consiste na eliminação do ácido livre contido na pele e ajuste do pH para valores entre 4,5 a 6,0, condicionando uma menor ou maior penetração dos produtos a aplicar na fase de tingimento [59].

**Produtos químicos utilizados:** formiato de sódio, bicarbonato de sódio.

**Duração:** 30 a 120 min

b. **Recurtume** – Consiste num banho químico visando conferir as características finais pretendidas pelo cliente, como textura, lixagem, enchimento, maciez [64]. O recurtume tem como principal objectivo obter uma determinada Qualidade de couro que não foi possível obter na fase de curtume [53][66].

**Produtos químicos utilizados:** sais minerais, resinas acrílicas, resinas de ureia-formol, resinas estireno-maleico, extractos vegetais, taninos sintéticos, etc.

**Duração:** 1 a 4 horas

c. **Tingimento** - Esta etapa compreende um conjunto de operações cujo objectivo é conferir à pele um tingimento superficial, parcial ou total dependendo das características desejadas. A aplicação de corantes sintéticos é o mais utilizado neste processo [53][59].

**Duração:** 20 a 60 min

d. **Engorduramento** - Nesta fase são incorporadas gorduras de base animal, vegetal e sintética, revestindo o couro com uma camada de gordura e resina acrílica. Este revestimento modifica a parte fibrosa do couro com o objectivo de lubrificar as fibras, conferindo-lhe maior resistência e maciez. Nesta etapa o couro torna-se macio e elástico e a sua resistência ao rasgamento aumenta [60][62].

**Duração:** 30 a 90 min

## **6. Secagem**

A partir da etapa de secagem terminam os processos realizados em meio aquoso, processos estes que ocorrem em máquinas designadas por fulão. Nesta fase é necessário proceder à secagem das peles. Para se obter esse efeito as peles são submetidas às seguintes operações:

**a. Escorrimento e Alisamento:** Nesta fase as peles são espremidas e, simultaneamente, alisadas numa máquina apropriada com o objetivo de reduzir a sua humidade e atenuar as rugas e outras irregularidades. Este processo resulta numa melhoria visível do aspeto da pele [53].

**b. Secagem:** Como o próprio nome indica neste etapa tem como objetivo a diminuição do teor de humidade da pele através da secagem por diferentes formas: vazio, ao ar ambiente,

em estufa. Esta operação é extremamente importante e varia muito com o tipo de curtume. Após esta fase, a pele é normalmente designada por pele no estado “crust” [53][66].



**Figura 4-8** - Pele no estado "crust"[66]

## **7. Acabamento**

Consiste em operações mecânicas de forma a conferir determinadas características à pele que otimizam a sua aparência final, de acordo com a utilização ou exigências do cliente. Esta etapa agrega as seguintes operações [66]:

**a. Amaciamento** - Esta operação tem como objetivo tornar o couro mais flexível e macio através de um batimento mecânico da pele [59].

**b. Aparação** - Desta etapa resulta uma ligeira aparação da pele de forma a melhorar o aspecto da pele e facilitar algumas das operações mecânicas seguintes. O subproduto proveniente desta etapa é designado por aparas *crust* [66].

**c. Lixagem** - Trata-se de uma acção mecânica de uma lixa específica, que confere à pele um aspecto característico do artigo em causa. É aplicada sobre o carnaz [59].

**d. Prensagem** - Nesta etapa é aplicada uma pressão em prensa aquecida, promovendo a reticulação do filme de acabamento, de modo a conseguir certos efeitos superficiais do couro como brilho, tacto, gravação, conforme o artigo em causa e o objectivo pretendido [55][62].

Na Figura 4-9 *Couro acabado* apresenta-se uma imagem de uma pele acabada ou o couro propriamente dito.



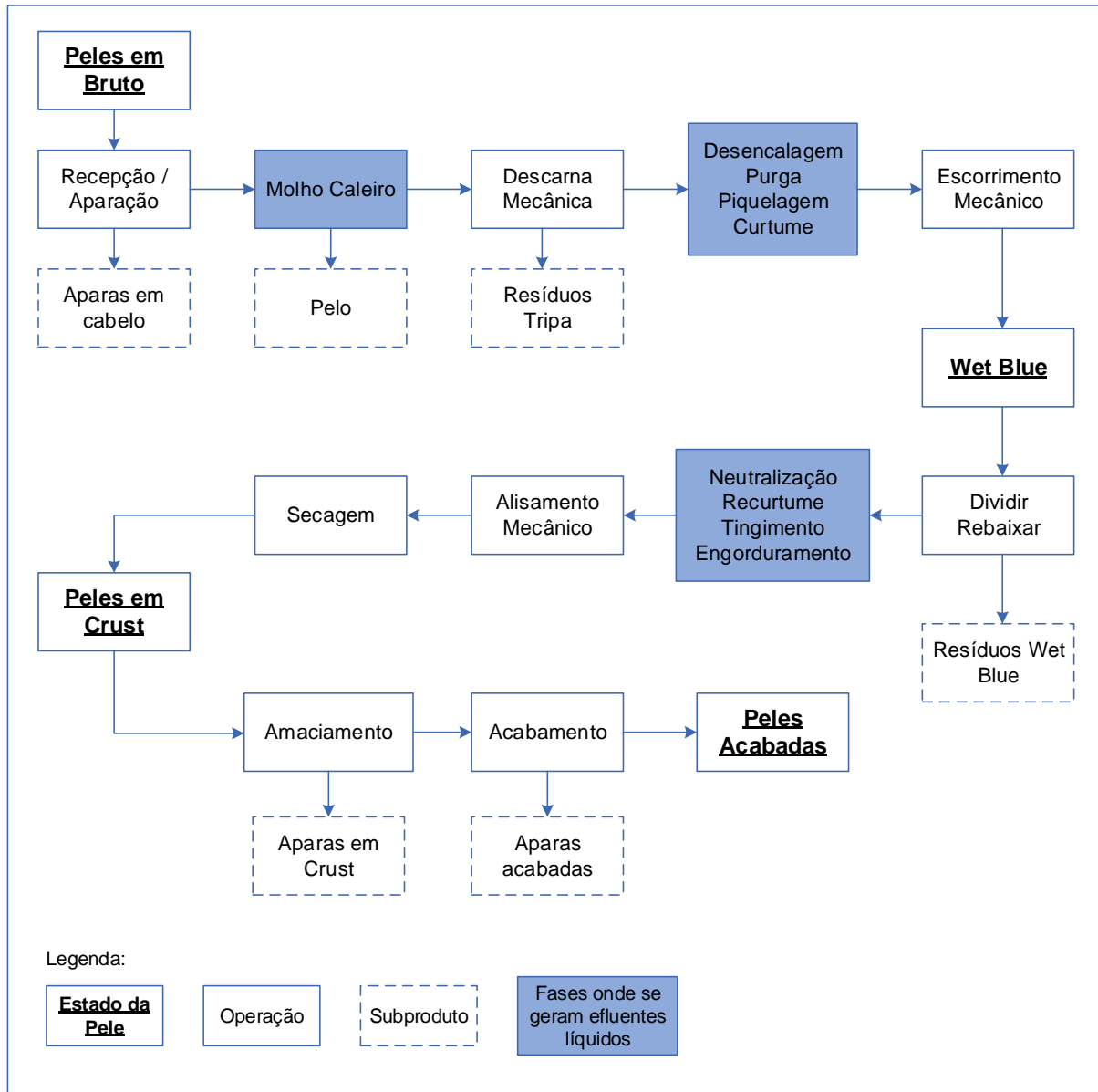
**Figura 4-9 – Couro acabado**[66]

## **8. Medição**

Na medição é realizada uma triagem e uma classificação da pele de acordo com o tipo de defeitos. Após essa triagem, a pele é então medida ou pesada.

Caso seja necessário, pode ser realizada uma aparação pontual da pele. Um dos subprodutos resultantes deste processo são as chamadas aparas acabadas [66].

O processo produtivo do couro descrito anteriormente é apresentado na figura 4-10.



**Figura 4-10** - Representação esquemática das fases de fabrico da indústria de curtumes destacando-se os resíduos obtidos[66]

#### 4.4. A estabilidade hidrotérmica da pele

A pele é maioritariamente constituída por água, representando cerca de 60-70% da sua composição. Além de água também fazem parte da pele vários tipos de proteínas, sendo a mais importante o colagénio (representa aproximadamente cerca de 30% da composição total). Existem ainda pequenas quantidades de queratina, elastina, albumina e globulina.

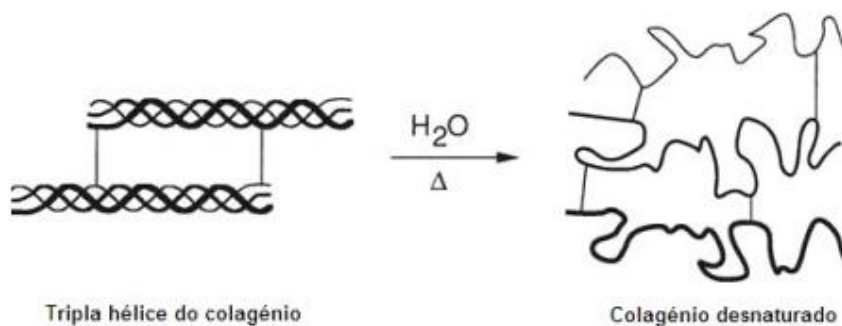
As especificidades do colagénio permitem-lhe reagir com uma grande variedade de agentes de curtume, desde o curtume mineral, vegetal ou sintético. Contudo esta interação

com diferentes agentes vai resultar num couro com diferentes características e diferentes aparências. Uma das mais importantes alterações verificadas é a estabilidade térmica.

O colagénio que compõe a pele apresenta uma estrutura definida, estável até uma determinada temperatura a partir da qual se desorganiza [67]. A esta temperatura dá-se o nome de temperatura de contração. Esta temperatura pode ser medida por observação do ponto a que determinada amostra contrai, quando mantida em água aquecida.

A contração das fibras é uma manifestação da desnaturação do colagénio. A desnaturação do colagénio trata-se da transformação da estrutura da tripla hélice para uma forma aleatória com o entrelaçamento das fibras.

Na figura seguinte (figura 4-11) é exemplificado o processo de desnaturação do colagénio.



**Figura 4-11** - Processo de desnaturação do colagénio.[59]

A estabilidade hidrotérmica da pele pode ser medida por diferentes métodos, como referido anteriormente, pela temperatura de contração ou pela variação de entalpia. A temperatura de contração consiste na reacção do couro ao aquecimento na presença de água, havendo um processo normalizado para esta determinação, a IUP 16 ou EN ISO 3380, norma esta que foi a utilizada neste presente estudo. Por sua vez a avaliação da estabilidade térmica da pele por variação de entalpia baseia-se na diferença de entalpia durante o processo de contração, medindo a temperatura em que isso ocorre.

A determinação da temperatura de contração obtida por aquecimento de uma amostra de couro em água a ferver à pressão normal por um período tempo de cerca de 3 minutos, é a técnica mais usada nas indústrias de curtume.

A estabilidade hidrotérmica é principalmente usada na avaliação das modificações que possam ocorrer durante a etapa de ribeira e de curtume.

Na tabela abaixo (tabela 4-2) são apresentadas gamas de temperatura de contração para diferentes agentes de curtume ou combinação dos mesmos.

**Tabela 4-2-** Temperatura de contração para diferentes curtumes [62]

<b>Modificação Química</b>	<b>Temperatura de Contração (°C)</b>
Nenhuma	65
Sais Metálicos: eg Al (III), Ti (IV), Zr (IV), etc	75-85
Polifenol Vegetal: galhotanino ou elagitanino	75-80
Polifenol Vegetal: flavonoide	80-85
Tanino Sintético	75-85
Aldeído: formaldeído ou glutaraldeído	80-85
Aldeído: sal de fosfónio ou oxazolidina	80-85
Sulfato de cromo(III) básico	105-115
Combinação: Galhotanino + Al (III)	105-115
Combinação: Polifenol flavonoide + oxazolidina	105-115



## **Capítulo 5- Trabalho Desenvolvido**

### **5.1. Identificação do objetivo**

O objetivo deste trabalho consiste na utilização do método Taguchi aplicado ao estudo de processo alternativo ao curtume a crómio da pele de bovino para promover a estabilidade hidrotérmica da pele através da análise da temperatura de contração, característica de resposta que se pretende otimizar, substituindo o crómio por um agente de curtume de origem vegetal ou combinação de um agente vegetal com um sintético.

Além do impacto ambiental inerente à utilização do crómio, a preferência pelo curtume vegetal está associada a características de diferenciação que o valorizam, como maior transpirabilidade, maior poder antibacteriano, plasticidade entre outras [64].

### **5.2. Identificação de variável de resposta e característica.**

Como explicado anteriormente, a estabilidade hidrotérmica da pele pode ser medida por diferentes métodos como pela temperatura de contração e pela variação de entalpia. Neste presente estudo a avaliação da estabilidade hidrotérmica foi determinada através da temperatura de contração que consiste na reacção do couro ao aquecimento na presença de água. Para tal foi seguida a norma IUP16 ou ISO 3380.

A nível prático, o processo de curtume foi realizado no CIETI e, posteriormente, a análise da temperatura de contração da pele realizada pelo CTIC.

Idealmente seria conveniente fazer pelo menos duas repetições por experiência, de modo a diminuir a variabilidade do processo. No entanto, tendo em conta o custo do material e limitações de tempo optou-se por realizar somente uma resposta por experiência.

O procedimento utilizado está descrito no anexo A.

### **5.3. Identificação da característica da resposta.**

Estando já o objetivo definido e sabendo que a resposta a ser otimizada é a temperatura de contração, é necessário saber qual a característica de Qualidade que melhor se adequa ao problema. Para este estudo usou-se a característica de Qualidade “maior valor é melhor”,

representada na equação 3-4. Isto porque a estabilidade térmica da pele é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura de contração da pele.

#### **5.4. Identificação dos fatores de ruído e fatores controláveis.**

Depois de definido o objetivo e a variável resposta do trabalho há a necessidade de analisar as variáveis de entrada. Para tal e para um trabalho mais rigoroso esta análise deve contar com toda a pesquisa bibliográfica e toda a gente envolvida no projeto com conhecimento do processo em causa. Esta fase pode incluir ensaios exploratórios de forma a direcionar ou excluir alguma variável. A esta abordagem dá-se o nome de *brainstorming* [6].

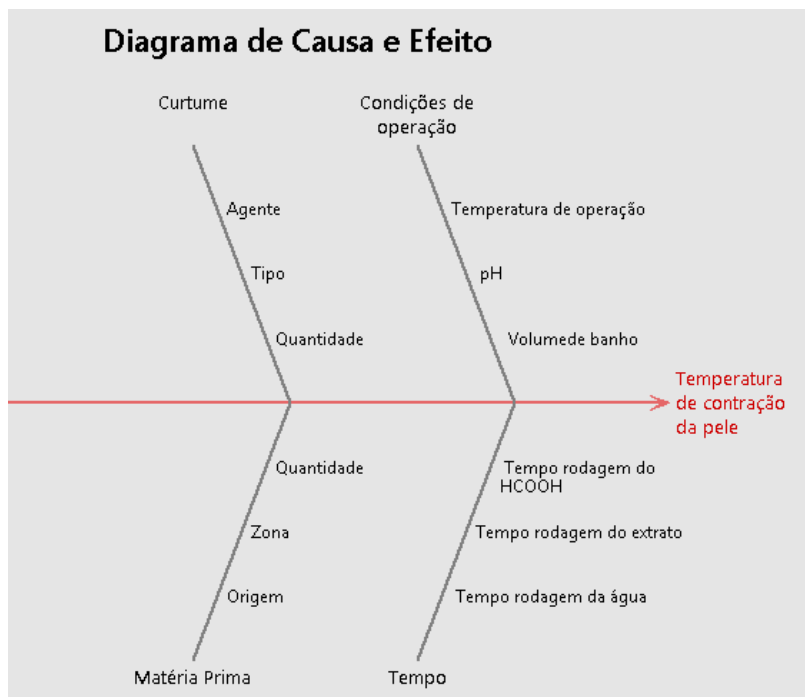
Inicialmente foi necessário diferenciar os fatores de ruído e os fatores controláveis. De antemão sabe-se que os parâmetros de ruído são difíceis ou mesmo impossíveis de controlar. Dentro do processo de curtume podem existir parâmetros que poderão ter influência no processo e, conseqüentemente, na qualidade final do couro.

O couro é considerado de boa qualidade quando apresenta fibras consistentes com resistência mecânica, elasticidade, boa aparência e facilidade de manipulação [53].

Após uma análise obteve-se uma série de parâmetros que poderão ter influência no processo e conseqüentemente na estabilidade hidrotérmica da pele. Dentro desses parâmetros podemos identificar como fatores de ruído: região e respetivo clima onde o animal foi criado, processo de conservação, o estado da pele, hidratação da pele, idade, sexo, operadores, entre outros.

Para a análise dos fatores controláveis utilizou-se o diagrama de Ishikawa apresentado na figura 5-1. Esta ferramenta é também denominada diagrama causa-efeito ou espinha de peixe devido à forma que apresenta. É classificado como uma ferramenta de Qualidade muito eficiente na identificação das causas e seus efeitos relacionados com a maioria dos problemas detectados num processo, devido à sua facilidade visual [19].

Esta ferramenta implica, assim, a seleção de todas as variáveis do processo que possam ter influência na temperatura de contração e ser consideradas como causas para o efeito em questão.



**Figura 5-1-** Diagrama de Ishikawa

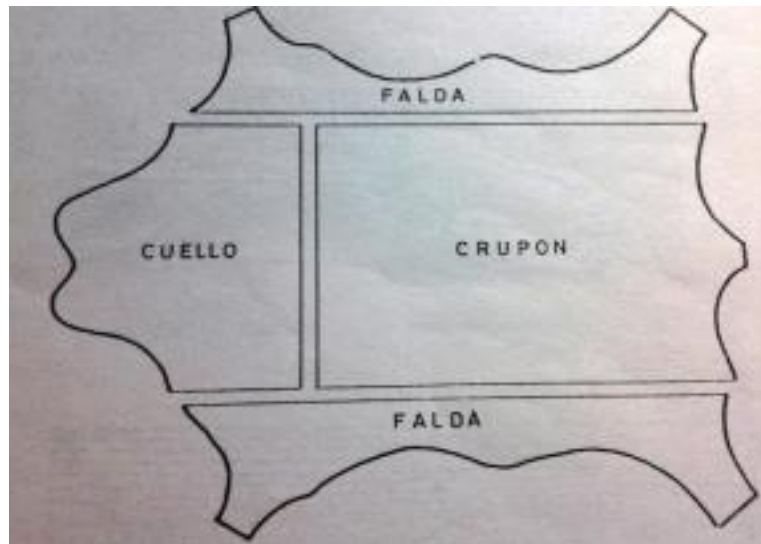
Os fatores escolhidos são os mais independentes possível, influenciam na resposta do processo, são possíveis de ser aplicados em produção e são “*inputs*” do processo.

Foram, então, identificadas todas as causas para cada defeito e agrupadas em quatro grupos: curtume, matéria-prima, tempo e condições de operações.

Os fatores inseridos no grupo dos agentes de curtume têm diretamente a ver com o tipo de agente utilizado na etapa de curtume e a sua quantidade. Como explicado no capítulo 4, existem 3 tipos de agentes que podem ser utilizados (mineral, vegetal ou sintético), e que têm influência na pele e na sua estabilidade hidrotérmica. Dos tipos de curtume deve excluir-se o curtume mineral dado que se pretende optar por um curtume verde sem crómio. Quanto ao agente de curtume, tendo excluído o mineral pode recorrer-se a uma combinação de agentes de curtume vegetal com agentes de curtume sintético. As quantidades são definidas função do agente selecionado.

Os fatores inseridos no grupo da matéria-prima estão relacionados com a origem da pele, a zona da pele utilizada e a quantidade utilizada. No caso presente fixou-se a origem da pele utilizada que é pele de bovino nacional de média 30 a 35 kg peso salgado dividida em tripa a 2,5 mm. Como é do conhecimento comum, a pele possui zonas com uma estrutura bastante diferenciada no que respeita à espessura e compacidade, sendo mais notório no caso de bovinos[65]. A pele divide-se essencialmente em três zonas: a cabeça (cuello), os flancos (falda) e a zona de maior interesse que é a zona lombar (crupon) como apresentado na figura 5-2. A zona selecionada para os testes foi a lombar considerada a mais homogénea em

termos de densidade fibrilar. A quantidade de pele selecionada foi a mais adequada para o tipo de máquina utilizada nos testes efetuados e manteve-se constante nos diferentes testes.



**Figura 5-2-** Esquema das zonas de uma pele fresca.[65]

As condições de operação fazem parte dos fatores que influenciam a resposta. Sendo o pH, a temperatura de operação e o volume do banho as causas mais importantes.

O pH do banho é ajustado de forma a promover a difusão dos agentes de curtume no couro consoante o tipo de agente e então alterado de forma a contribuir para a fixação da agente de curtume. Assim, o valor de pH do banho influencia a difusão e fixação do agente de curtume utilizado e o seu valor deve ser fixado função do mesmo. O volume do banho é importante neste processo pois a utilização de banhos curtos aumenta o gradiente de quantidade do agente de curtume favorecendo a sua difusão para o interior da pele até aos grupos terminais das cadeias polipeptídicas da pele.

Segundo a indústria quanto maior a temperatura, menor a penetração do agente de curtume, pois aumenta a reatividade entre o colagênio e o agente de curtume, promovendo uma fixação superficial. Recomenda-se efetuar esta etapa a temperaturas moderadas entre 25 a 45°C com ligeira subida na fase final do processo.

Os fatores inseridos no grupo tempo incluem o tempo de rotação com os agentes de curtume quando da fase de penetração destes, o tempo de rotação após a adição de água e ligeira subida de temperatura e o tempo de rotação com o ácido fórmico que é importante para a fixação dos agentes de curtume. Nomeadamente no caso dos extratos vegetais, o tempo necessário para a sua penetração é relativamente elevado devido ao seu tamanho molecular.

Como síntese, quanto maior o tempo que a pele fica em contato com o agente de curtume mais homogênea é a distribuição ao longo da espessura da pele, o que conduz a um couro de toque mais uniforme. [68]

## **5.5.Determinação do número de níveis a testar, valores a serem utilizados em cada nível por cada fator e escolha da matriz ortogonal.**

### **5.5.1.Determinação do número de níveis e valores.**

Esta etapa consistiu, numa primeira fase, na realização de ensaios exploratórios, devido à necessidade de um mapeamento e de uma melhor percepção da faixa operacional dos parâmetros de forma a observar a influência ou não de alguns fatores [69]. Nesta etapa foram desprezadas as interações.

Para estes ensaios preliminares foram utilizadas as seguintes variáveis de controlo: temperatura de operação na fase de curtume, tempo de rodagem da água, tempo de rodagem com o extrato e tempo de rodagem com o ácido fórmico. Como variável resposta para escolha dos melhores parâmetros para a etapa seguinte foi adotada a temperatura de contração da pele.

Na tabela seguinte (tabela 5-1) são apresentados os valores máximos e mínimos dos fatores controlados descritos anteriormente que foram utilizados nos ensaios exploratórios.

**Tabela 5-1-** Fatores controlados testados nos factores exploratórios

<b>Fatores controlados</b>	Valor mínimo	Valor máximo
<b>Temperatura de operação</b>	30 °C	45°C
<b>Tempo de rodagem da água</b>	1h	20h
<b>Tempo de rodagem do extrato vegetal</b>	2h	16h
<b>Tempo de rodagem do HCOOH</b>	2h	4h
<b>Extrato Gambier</b>	3%	12%

A partir dos ensaios exploratórios comprovou-se que o agente de curtume e, consequentemente, a sua quantidade eram as variáveis que mais teriam influência neste processo. De seguida decidiu-se que se iria iniciar o primeiro ensaio a partir da metodologia

Taguchi por uma combinação de dois extratos vegetais e um aldeído, com o objetivo de comprovar se a partir da variação destes três agentes se obteria uma temperatura de contração mais elevada.

A combinação dos três agentes utilizados como agente de curtume foi a seguinte: oxazolidina, licor negro e extrato de gambier:

- A oxazolidina é um composto orgânico aldeído estruturado em anel de cinco membros que consiste em três carbonos, um azoto e um oxigénio. Tem sido cada vez mais usado como alternativa ao crómio. Apesar disso, é dispendioso relativamente a outros agentes de curtume vegetais.
- O extrato de gambier é um extrato tânico proveniente das folhas e talos da "*Uncaria Gambier*" uma planta asiática que cresce na selva ou em cultivos. É um tanino condensado que ainda tem na sua composição açúcares, ceras, óleos e até mesmo substâncias minerais.
- Na química industrial, o licor negro é um subproduto orgânico residual do processo de produção de pasta do papel ao sulfito. O licor negro é uma solução aquosa de resíduos de lenhina, hemicelulose, taninos, açúcares e produtos químicos inorgânicos usados no processo de produção de pasta de papel ao sulfito, constituído maioritariamente por lenhinosulfonato de sódio.

**Tabela 5-2-** Fatores controláveis para o Ensaio 1

**Fatores Controlados**

A	Quantidade de Oxazolidina
B	Quantidade de Licor Negro
C	Quantidade de Extrato Gambier

Assim sendo, para o primeiro ensaio foram definidos 3 fatores e 2 níveis, o que significa que cada fator vai variar entre 2 valores. Cada nível define as quantidades de cada agente considerado. Estes dados são apresentados na Tabela 5-4 sendo ainda apresentados os dados das condições operatórias na Tabela 5-3. As escolhas dos valores a atribuir a cada nível tiveram como base os valores usados pela indústria neste tipo de processos.

**Tabela 5-3-** Valores fixados para as condições operatórias do ensaio 1.

Tempo de rodagem Extrato vegetal (h)	Temperatura de operação após extrato vegetal ( °C)	Tempo Rodagem Água (h)	Tempo Rodagem HCOOH (h)
16h	45°C	1h	4h

**Tabela 5-4-** Fatores controláveis e valores dos níveis para o Ensaio 1

	Fatores controlados Ensaio 1	Níveis	
		1	2
<b>A</b>	<b>Quantidade de Oxazolidina</b>	4%	8%
<b>B</b>	<b>Quantidade de Licor Negro</b>	5%	10%
<b>C</b>	<b>Quantidade de Extrato Gambier</b>	3%	6%

### 5.5.2 Escolha da matriz ortogonal que representa as experiências práticas

Definidas as etapas anteriores, o passo seguinte foi a construção da matriz de planeamento experimental para o primeiro ensaio. Com base nos dados fornecidos foi possível agrupar os dados do ensaio 1 numa matriz ortogonal de Taguchi, mais especificamente numa matriz L4, a matriz mais pequena conhecida neste método. Pela equação 3-6 efetuou-se a escolha da matriz, na qual o grau da matriz teria de ser superior ao número de graus de liberdades totais, neste caso 3.

**Tabela 5-5-** Valores atribuídos ao níveis dos fatores escolhidos no ensaio 1

	Fatores controlados Ensaio 1	Níveis	
		1	2
<b>A</b>	<b>Quantidade da Oxazolidina</b>	4%	8%
<b>B</b>	<b>Quantidade de Licor Negro</b>	5%	10%
<b>C</b>	<b>Quantidade do Extrato Gambier</b>	3%	6%

**Tabela 5-6-** Exemplo matriz L4 segundo Taguchi

Ensaio	Fatores controlados		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1



**Tabela 5-7-** Matriz L4 com os valores utilizados no ensaio 1

Ensaio	Fatores		
	Oxazolidina	Licor Negro	Extrato Gambier
1	4%	5%	3%
2	4%	10%	6%
3	8%	5%	6%
4	8%	10%	3%

Da aplicação desta matriz de planeamento experimental obtiveram-se os resultados apresentados na tabela seguinte.

**Tabela 5-8-** Resultados do ensaio 1

Ensaio	Quantidade Oxazolidina	Quantidade Licor Negro	Concetação Extrato Gambier	Temperatura Contração
1	4%	5%	3%	80,0 °C
2	4%	10%	6%	80,0 °C
3	8%	5%	6%	81,0°C
4	8%	10%	3%	81,5°C

Após análise dos resultados obtidos do ensaio 1 e como se pretendia obter valores superiores para a temperatura de contração da pele, reiniciou-se o procedimento a partir do método Taguchi para o ensaio 2. Deste forma decidiu-se manter a premissa de combinação de agentes de curtume com o objetivo de comprovar se era possível aumentar mais a temperatura de contração da pele. Assim sendo, decidiu-se por sua vez neste ensaio testar 3 fatores: tipo de extrato vegetal, quantidade de oxazolidina e quantidade de extrato. No que respeita à oxazolidina, que pela previsão esperada e através dos ensaios anteriores se verificou ser o fator mais significativo, também parece adequado avaliar a redução da quantidade por questões de custo.

Quanto aos extratos vegetais optou-se por manter o extrato de gambier e testar mais dois extratos muito comuns: o extrato de mimosa e o extrato de tara cujas características se apresentam de seguida.

- O extracto de mimosa é um tanino condensado que tem por base um sistema de anel flavonoide. O extrato de mimosa reage com o colagénio por via de pontes de hidrogénio.
- O extrato de tara é produzido a partir da vagem de uma leguminosa de nome Tara, conhecida como *Caesalpineia Spinoza*. É um tanino hidrolisável, não estável em solução hidroalcoólica, facilmente hidrolisado por ácidos e bases, ou enzimaticamente para formar o ácido gálico ou elágico. A estrutura destes compostos é constituída por uma cadeia glicosídica linear.

Na tabela seguinte são apresentadas as composições dos 3 extratos vegetais utilizados neste ensaio.

**Tabela 5-9-** Composição dos 3 extratos utilizados no ensaio 2

Extrato	Tanino	Não tanino	Insolúveis
Gambier	50%	17%	12,0%
Mimosa	68%	22%	0,4%
Tara	57%	22%	0,8%

Tendo como base o ensaio 1 as escolhas dos valores a atribuir a cada nível tiveram como referência os extratos mais comuns os valores usados pela indústria neste tipo de processos.

**Tabela 5-10-** Valores atribuídos ao níveis dos fatores escolhidos no ensaio 2

Fatores controlados ensaio 2		Níveis		
		1	2	3
<b>A</b>	<b>Extrato</b>	Tara	Mimosa	Gambier
<b>B</b>	<b>Quantidade do extrato</b>	3%	6%	9%
<b>C</b>	<b>Quantidade de Oxazolidina</b>	6%	8%	10%

Dado que se está a trabalhar com 3 fatores a 3 níveis escolheu-se uma matriz L9, Esse arranjo L9 irá relacionar as três variáveis com três níveis em nove ensaios. A utilização desta matriz visa criar variabilidade de modo que se possa identificar os níveis das variáveis de influência que são menos sensíveis às fontes de variabilidade. A matriz L9 está apresentada na tabela seguinte.

**Tabela 5-11-** Exemplo matriz L9 segundo Taguchi

Experiência	Fatores controlados para o ensaio 2		
	A	B	C
<b>1</b>	1	1	1
<b>2</b>	1	2	2
<b>3</b>	1	3	3
<b>4</b>	2	1	2
<b>5</b>	2	2	3
<b>6</b>	2	3	1
<b>7</b>	3	1	3
<b>8</b>	3	2	1
<b>9</b>	3	3	2



**Tabela 5-12-**Matriz L9 com os dados do ensaio 2

Experiência	Fatores controlados para o Ensaio 2		
	Extrato	Quantidade de Extrato	Quantidade de Oxazolidina
1	Tara	3%	6%
2	Tara	6%	8%
3	Tara	9%	10%
4	Mimosa	3%	8%
5	Mimosa	6%	10%
6	Mimosa	9%	6%
7	Gambier	3%	8%
8	Gambier	6%	10%
9	Gambier	9%	3%

Da aplicação desta matriz de planeamento experimental obtiveram-se os resultados apresentados na tabela seguinte.

**Tabela 5-13-** Resultados obtidos no ensaio 2

Experiência	Extrato	Quantidade extrato	Quantidade Oxazolidina	Temperatura
1	Tara	3%	6%	83,5°C
2	Tara	6%	8%	83,0°C
3	Tara	9%	10%	83,0°C
4	Mimosa	3%	8%	83,0°C
5	Mimosa	6%	10%	83,0°C
6	Mimosa	9%	6%	85,0°C
7	Gambier	3%	10%	81,0°C
8	Gambier	6%	6%	82,0°C
9	Gambier	9%	8%	81,0°C

Pela análise dos resultados concluiu-se qual a combinação mais favorável e passou-se a um ensaio de confirmação do resultado obtido.



## Capítulo 6- Resultados e Discussão

Neste capítulo vão ser apresentados os resultados obtidos nos dois ensaios realizados e a respetiva discussão.

- **Ensaio 1**

Utilizando os dados da tabela 6-1, foi possível calcular os efeitos médios de cada nível do fator na relação sinal-ruído relativo ao ensaio 1. Na tabela 6-1- apresentam-se os resultados do cálculo da razão sinal/ruído obtidos a partir da equação 3-4 e as condições experimentais do ensaio.

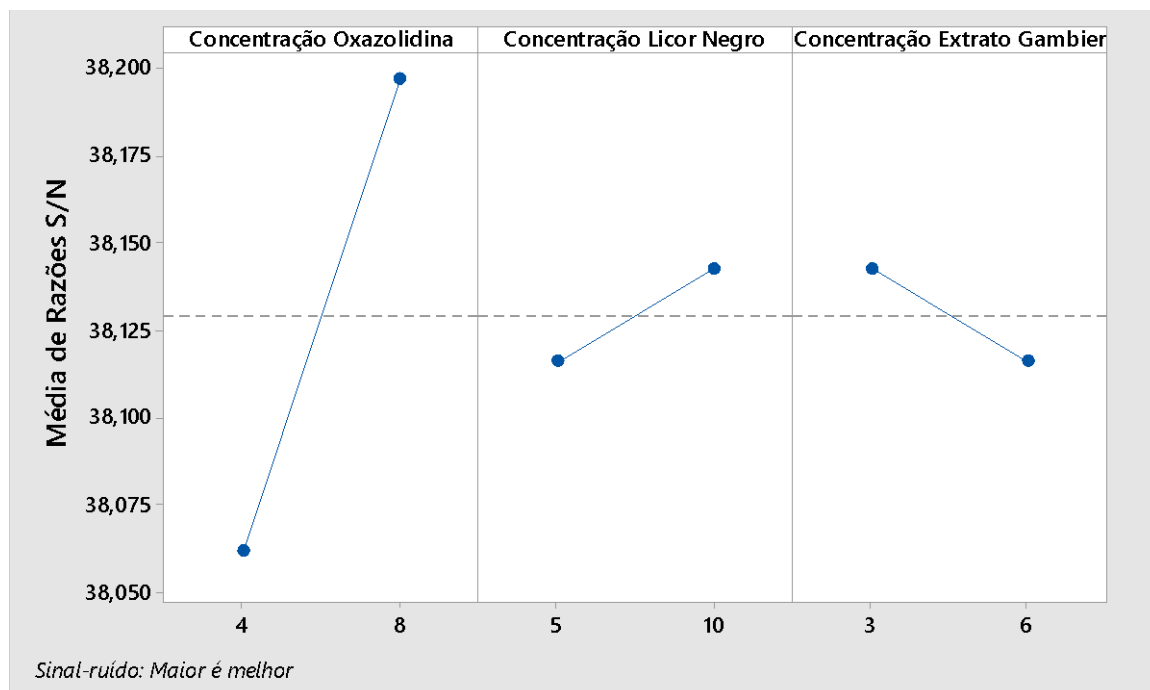
**Tabela 6-1-**Resultados obtidos no ensaio 1 e valores da razão S/N

Experiência	Quantidade Oxazolidina	Quantidade Licor Negro	Quantidade Extrato Gambier	Temperatura Contração	Razão S/N
1	4%	5%	3%	80,0 °C	38,0618
2	4%	10%	6%	80,0 °C	38,0618
3	8%	5%	6%	81,0°C	38,1697
4	8%	10%	3%	81,5°C	38,2232

Tabela Tabela resposta razão o ensaio	Nível	Quantidade Oxazolidina	Quantidade Licor Negro	Quantidade Extrato Gambier	6-2- de para S/N para 1
	1	38,06	38,12	38,14	
	2	38,20	38,14	38,12	
	<b>Delta</b>	0,13	0,03	0,03	
	<b>Significância</b>	1	3	3	

Independentemente da categoria do desempenho das características, um maior valor de S / N corresponde a melhor performance. A partir da tabela 6-2- fica claro que, quanto maior o valor de delta, que é a diferença entre as razões de S/N de cada nível, maior a significância desse fator. Isso significa que o fator com mais peso é a quantidade de oxazolidina. Pode-se prever, então, a quantidade de oxazolidina é o que apresenta maior influência neste caso de estudo, ou seja, que terá maior influência na temperatura de contração da pele.

No gráfico obtido a partir dos valores da tabela 6-2- também é visível essa conclusão. A utilidade deste gráfico é a facilidade de visualizar os níveis ótimos pretendidos.



**Figura 6-1-** Gráfico de efeito médio para a razão S/N para ensaio 1

Conforme foi abordado anteriormente, a melhoria da Qualidade do produto é alcançada com o valor máximo da relação sinal-ruído. Desta forma, na Tabela 6-1 e 6-2 e na figura 6-1 são ilustrados os níveis de cada fator que possuem a maior relação sinal-ruído.

A partir daí obtém-se a melhor combinação de fatores dentro do e para este ensaio tentando, desta forma, minimizar a variabilidade dos fatores ruído existentes neste processo e aumentar a robustez do mesmo.

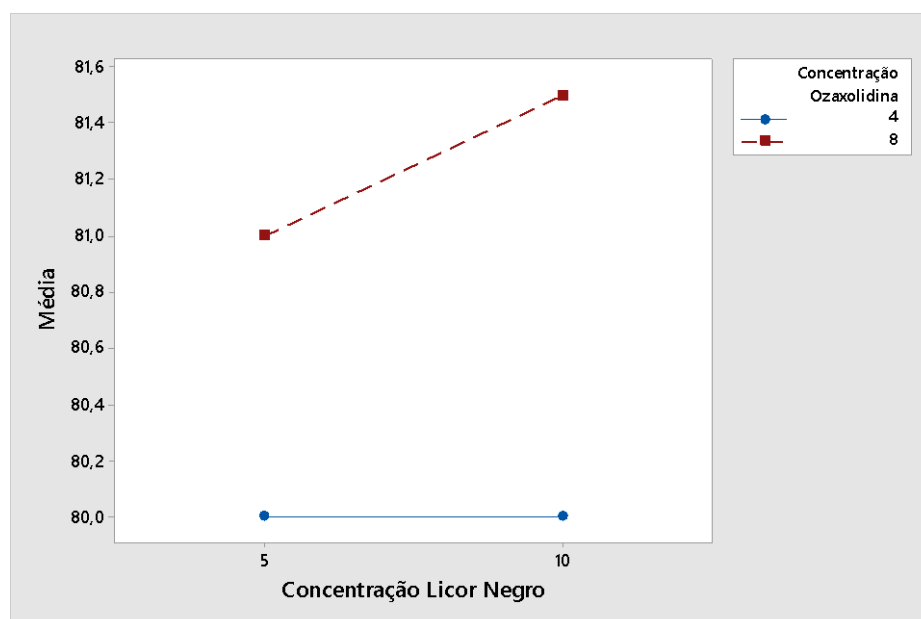
Assim os níveis ótimos pretendidos neste ensaio eram uma combinação destes três compostos. A combinação ótima foi respetivamente: 8% de quantidade de oxazolidina, 10% de licor negro e 3% de extrato de gambier. Este conjunto de dados correspondeu a uma das experiências realizadas, a experiência 4.

Como ilustrado, a figura 6-1 apresenta o gráfico do efeito médio da relação sinal-ruído de cada nível de fator, ilustrando como cada fator influenciou a resposta. No gráfico é possível observar visualmente que o fator A, a quantidade da oxazolidina, apresentou uma maior variação entre a relação sinal-ruído de cada nível como verificado na tabela 6-2. No caso dos restantes fatores a variação foi igual mas significativamente mais baixa.

Apesar deste trabalho pretender otimizar alguns dos parâmetros controláveis, de forma a encontrar a combinação ótima que maximize a temperatura é necessário a análise da influência da interação entre os diferentes parâmetros.

As figuras seguintes apresentam as interações para os efeitos das médias entre os diversos fatores verificando-se os níveis que melhor atendem a hipótese em estudo para os fatores significativos identificados.

Na figura 6-2 observa-se que não vai haver qualquer interação entre a quantidade de oxazolidina e a de licor negro devido as duas linhas quase paralelas. Verificou-se que o variação da quantidade de licor negro não provoca qualquer efeito na resposta com o aumento da quantidade de oxazolidina. Neste caso assume-me que os fatores são independentes entre si.



**Figura 6-2**-Gráfico da interação entre a quantidade de oxazolidina e a concentração de licor negro

Na figura 6-3 verifica-se que ocorre uma forte interação entre a quantidade de extrato gambier e a de licor negro, devido ao cruzamento entre os dois fatores. Verifica-se que um maior valor da variável resposta é atingido pela combinação 10% de licor negro e 3% de extrato gambier, levando a uma temperatura de contração de 81,5°C.

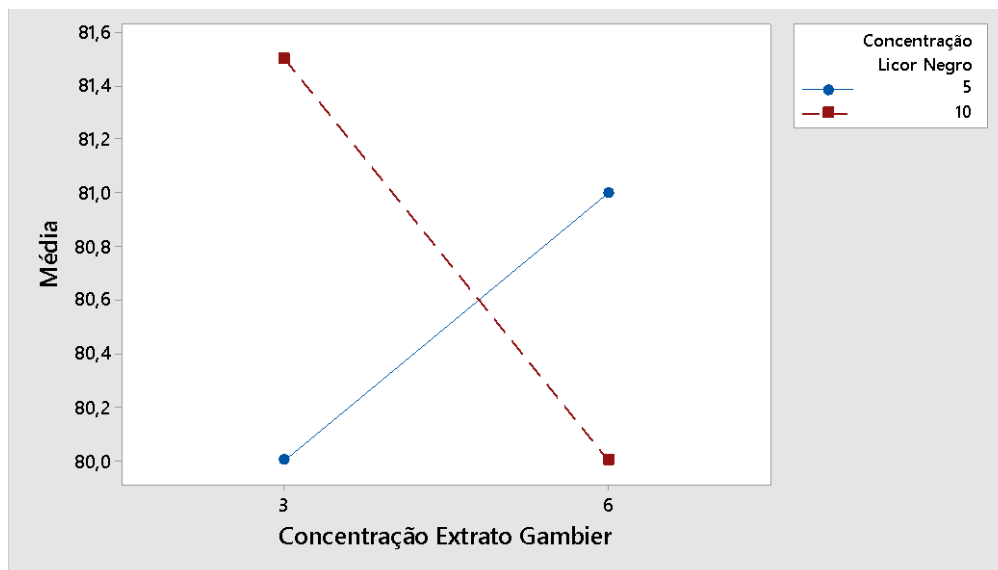


Figura 6-3-Gráfico da interação entre a quantidade de extrato gambier e a concentração de licor negro

Na figura 6-4 observa-se que não vai haver qualquer interação entre a quantidade de oxazolidina e a de extrato gambier, verificando-se que a variação da quantidade de extrato gambier não provoca qualquer efeito na resposta ao contrário de uma variação da quantidade de oxazolidina.

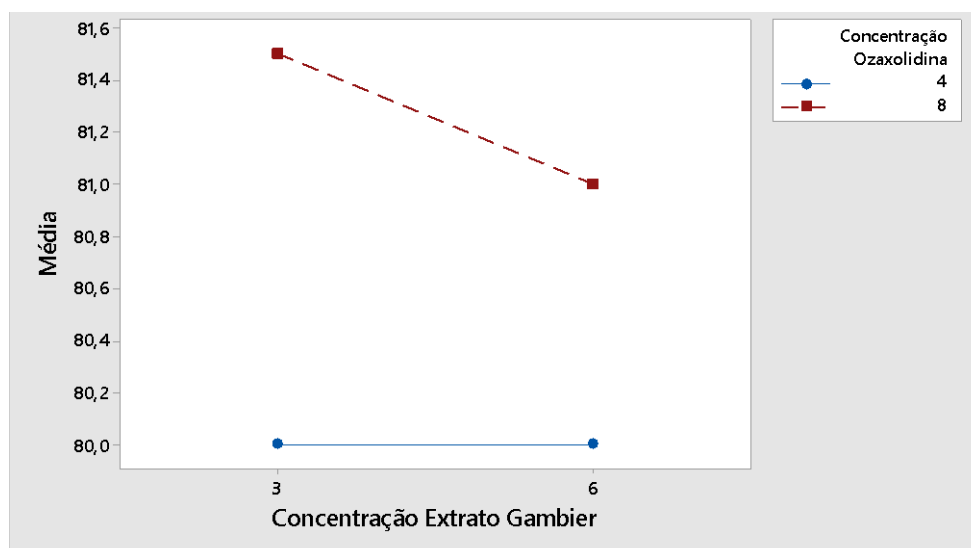


Figura 6-4-Gráfico da interação entre a quantidade de extrato gambier e a concentração de oxazolidina

A Tabela 6-3 apresenta os resultados da ANOVA para a variável resposta estudada em relação à média, sendo utilizado o teste F para determinar o grau de influência de cada fator.

Estatisticamente, o  $F$  é uma razão da varância do fator sobre a variância residual, e é tradicionalmente usado para determinar o significado de um fator. A tabela ANOVA foi calculada através das equações apresentada anteriormente.

**Tabela 6-3-** Tabela ANOVA para o ensaio 1

Fatores controlados	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Variância	F	Soma dos quadrados Pooling	Graus de liberdade Pooling	Variância do Pooling	F Pooling	%
<b>A</b>	1	1,5625	1,5625	-				25	100
<b>B</b>	1	0,0625	0,0625	-	0,0625	1			0
<b>C</b>	1	0,0625	0,0625	-	0,0625	1			0
<b>Erro</b>	0	0	0		0,125	2	0,0625		
<b>Total</b>	3	<b>1,6875</b>	0,5625						100

Como foi explicado anteriormente os números de graus de liberdade para o erro são iguais aos graus de liberdade para a soma total dos quadrados menos a soma dos graus de liberdade para os vários fatores. No presente estudo de caso, o número de graus de liberdade obtido para o erro foi zero, portanto, é necessário uma estimativa aproximada da soma dos quadrados de erros que é obtida agrupando a soma dos quadrados correspondentes aos fatores que têm a soma dos quadrados mais baixa. Este procedimento tem o nome de pooling.

No presente exemplo, os fatores B e C, são os fatores com a soma dos quadrados médios mais baixos. Por essa razão foram usados para estimar a soma dos quadrados dos erros, representando dois graus de liberdade.

A partir desta tabela foi possível comprovar a influência indiscutível da quantidade de oxazolidina com uma percentagem de 100%.

Por sua vez é necessário comparar o  $F_{crítico}$  obtido pela tabela de Snedecor-Fisher com o  $F$  obtido pela ANOVA. A tabela de Snedecor-Fisher para auxiliar na visualização do  $F_{crítico}$  esta no anexo B. O resultado está apresentado na tabela seguinte.

**Tabela 6-4-** Tabela com valor  $F$  obtido pela ANOVA e  $F$  crítico para o ensaio 1.

<b>F ANOVA</b>	<b>F Crítico</b>
25,00	18,51

Como o valor  $F$  obtido na ANOVA foi superior ao  $F_{crítico}$ , a quantidade exerce influência na variável resposta confirmando os dados obtidos anteriormente.

Outro dado que a ANOVA obtida pelo Minitab fornece é o valor-P ou P-value, também conhecido como nível descritivo ou probabilidade de significância.

É a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual sob a hipótese nula. Por exemplo, num testes de hipótese, pode-se rejeitar a hipótese nula a 5% caso o valor-p seja menor que 5%. Assim, uma outra interpretação para o valor-p, é que este é o menor nível de significância com que se rejeitaria a hipótese nula. Em termos gerais, um valor-p pequeno significa que a probabilidade de obter um valor da estatística de teste como o observado é muito improvável, levando assim à rejeição da hipótese nula.

**Tabela 6-5-**Valores obtidos para P-valor.

<b>Fatores controlados</b>	<b>P-value</b>
Quantidade Oxazolidina	0,038
Quantidade Licor Negro	0,808
Quantidade Extrato Gambier	0,808

Como os fatores têm como base a quantidade de um extrato o teste de hipótese aplicado vai ser igual para todos os fatores.

Teste de hipótese

**H0:** Não existe diferença no desempenho da quantidade do extrato na temperatura de contração.

**H1:** A quantidade de extrato conduz a uma diferença na temperatura de contração.

A partir da tabela 6-4 podemos concluir que para o teste de hipótese na quantidade de oxazolidina rejeita-se H0 porque  $p < 0.05$  o que vai significar que a quantidade de extrato vai desempenhar uma diferença na temperatura com 95% de confiança. Nesta caso assume-se que a mudança de nível na quantidade de oxazolidina vai afetar a resposta.

Por sua vez na quantidade de licor negro e de extrato gambier aceita-se H0 assumindo que não vai existir diferença na temperatura devido à quantidade de extrato.

- **Ensaio 2**

Após análise dos valores obtidos através do ensaio 1 decidiu-se realizar um novo ensaio abrangendo outros fatores que se consideraram relevantes para o estudo em caso. O objetivo

do ensaio foi otimizar a temperatura de contração da pele acima dos 81,5°C, o valor resultante do ensaio 1.

Na tabela 6-6 e são apresentados os resultados obtidos no ensaio 2 incluindo o cálculo da razão sinal/ruído obtidos a partir da equação da característica *maior é melhor*.

**Tabela 6-6-** Resultados obtidos no ensaio 2 e valores da razão S/N

Experiência	Extrato	Quantidade extrato	Quantidade Oxazolidina	Temperatura (°C)	Razão S/N
1	Tara	3%	6%	83,5	38,433
2	Tara	6%	8%	83,0	38,381
3	Tara	9%	10%	83,0	38,381
4	Mimosa	3%	8%	83,0	38,381
5	Mimosa	6%	10%	83,0	38,381
6	Mimosa	9%	6%	85,0	38,588
7	Gambier	3%	10%	81,0	38,169
8	Gambier	6%	6%	82,0	38,276
9	Gambier	9%	8%	81,0	38,169

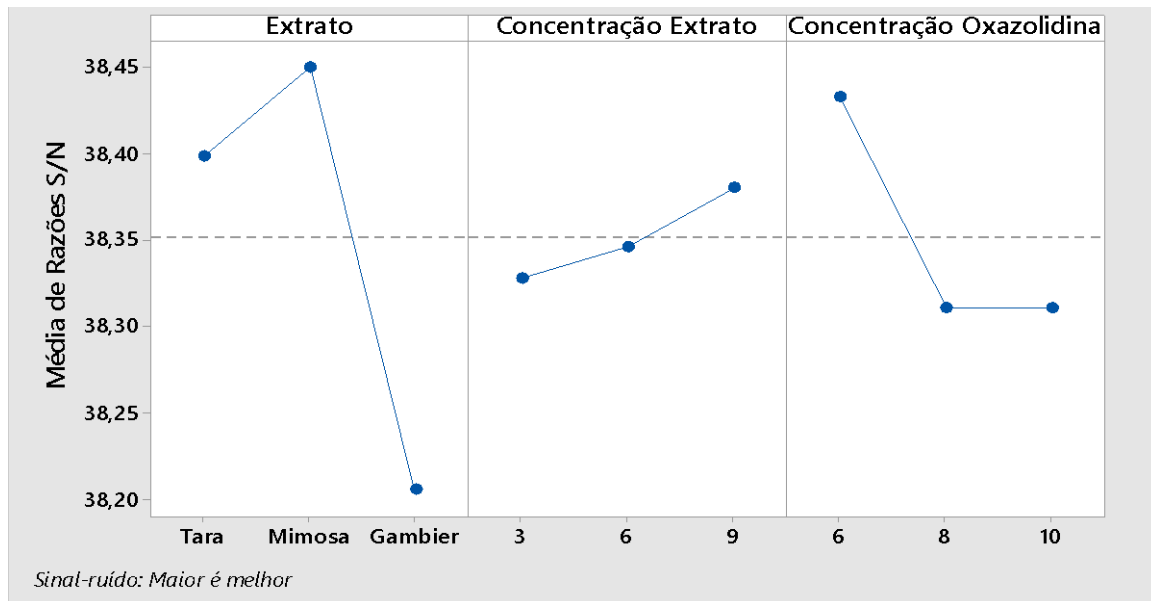
Após calculadas as médias, determinou-se a diferença entre elas, ou seja, determinou-se a diferença entre os resultados obtidos entre o nível 1 e o nível 2 de cada factor. A análise dessa diferença permite ordenar os mesmos do mais para o menos influente. Quanto maior for a diferença entre os resultados obtidos para o nível 1 e para o nível 2. Esses resultados estão apresentados na tabela 6-7.

**Tabela 6-7-** Tabela de resposta para razão S/N para o ensaio 2

Nível	Extrato	Quantidade Extrato	Quantidade Oxazolidina
1	38,40	38,33	38,43
2	38,45	38,35	38,31
3	38,21	38,38	38,31
<b>Delta</b>	0,24	0,05	0,12

Segundo a tabela 6-7- podemos assumir que o extrato é o fator com maior significância. Para uma melhor visualização e interpretação da tabela 6-7 cria-se um gráfico conhecido como a média das razões S/R como apresentado na figura 6-5. A combinação ótima obtida

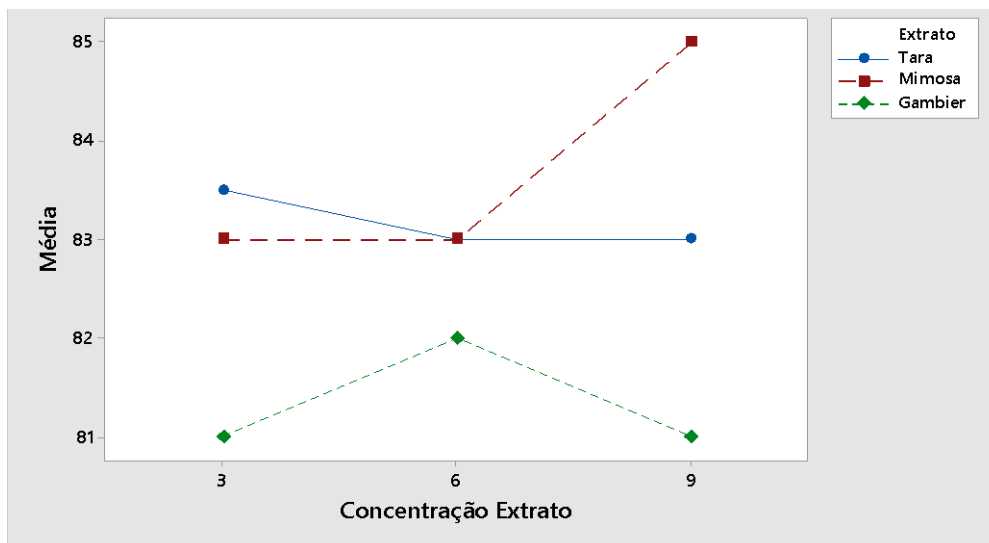
neste ensaio é um curtume com extrato mimosa com uma Quantidade de 9% combinado com 6% de oxazolidina.



**Figura 6-5-** Gráfico de efeito para a razão S/N para o ensaio 2

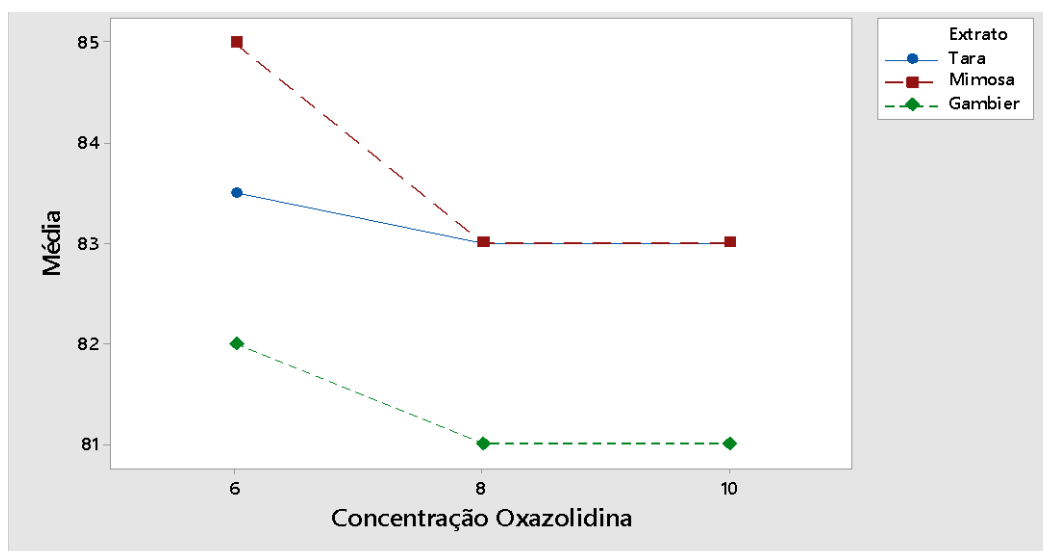
De forma a compreender melhor a relação entre os fatores que compõem cada interação foi necessário utilizar uma das ferramentas do projeto robusto, o gráfico de interação.

Na figura seguinte apresenta-se o gráfico de interação entre o extrato e a sua quantidade. Como era expetável há interação entre o extrato e a composição, demonstrando que o efeito provocado pela mudança de nível da quantidade de extrato na resposta depende do tipo de extrato. Pode-se observar que o maior valor de resposta é atingido com extrato mimosa a 9%.



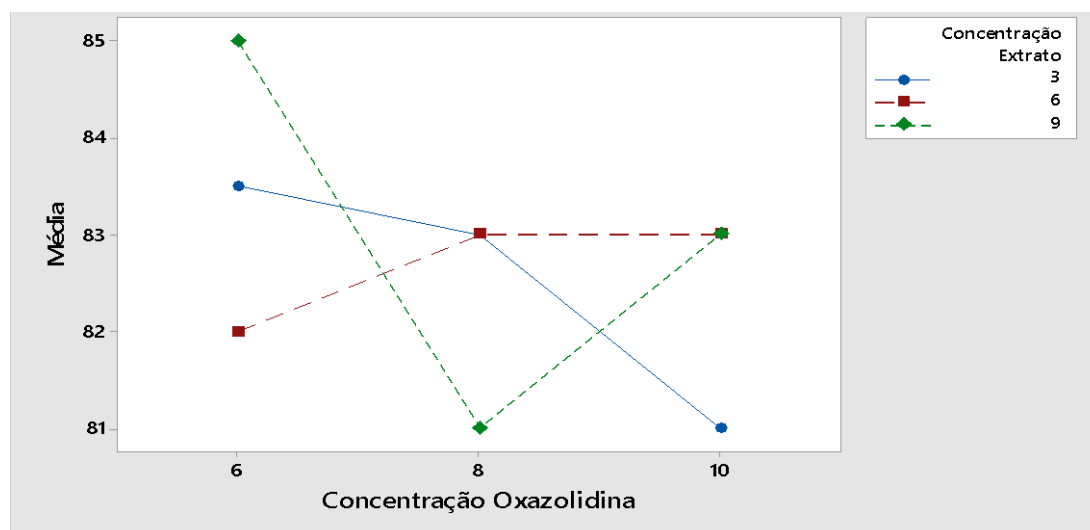
**Figura 6-6-**Gráfico da interação entre a quantidade de extrato e o extrato.

Na figura 6-7- apresenta-se o gráfico de interação extrato e quantidade de oxazolidina e verifica-se a existência de interação. A melhor condição é obtida pelo extrato de mimosa e 6% de oxazolidina chegando a uma resposta de 85°C. A quantidade da oxazolidina está intimamente relacionada com o tipo de extrato com que é combinado, podendo-se comparar com os resultados obtidos a partir dos ensaio 1.



**Figura 6-7-**Gráfico da interação entre a quantidade de extrato e a quantidade de oxazolidina

No gráfico de interação presente na figura 6-8, as linhas não são paralelas. Este efeito de interação indica que a relação entre a quantidade de extrato depende da quantidade de oxazolidina. Verifica-se que um maior valor da variável resposta é atingido pela combinação 9% de extrato e 6% de oxazolidina.



**Figura 6-8-**Gráfico da interação entre a quantidade de extrato e a quantidade de oxazolidina

Para verificar se a influência de cada factor tem um efeito significativo no resultado final, realizou-se a análise de variância obtendo-se os resultados apresentados na tabela 6-9.

**Tabela 6-8-** Tabela ANOVA para o ensaio 2

Fatores controlados	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Variância	F	%	P-value
<b>Extrato</b>	2	9,056	4,528	23,27 4	74,44	0,041
<b>Quantidade de extrato</b>	2	0,3889	0,194	0,999	3,20	0,5
<b>Quantidade Oxazolidina</b>	2	2,722	1,361	6,996	22,37	0,125
<b>Erro</b>	2	0,3891	0,195		100,00	
<b>Total</b>	8	12,556				

Pela análise da ANOVA pode-se concluir que o fator com maior contribuição no resultado final é o extrato com 74,44 %. Por oposição temos a quantidade de extrato com 3,20%.

Os valores de F calculados foram comparados com os valores de F tabelados para um nível de confiança de 95 %, tendo em conta os graus de liberdade de cada factor e do erro.

**Tabela 6-9-** Tabela com valor F obtido pela ANOVA e F crítico para ensaio 2

F ANOVA	F Crítico
23,274	19,00
0,999	
6,996	

Pela tabela 6-9 prevê-se que o extrato como tem um valor de F superior ao Fcrítico tenha um efeito significativo na temperatura de contração. Por sua vez a quantidade de extrato e oxazolidina não vão ter um efeito significativo porque o F é inferior ao fcrítico.

Na tabela 6-8 também foi apresentado o valor-p que, como explicado se caracteriza como a probabilidade que mede a evidência contra a hipótese nula. Em seguida é apresentado o teste de hipótese correspondente a este ensaio.

**Tabela 6-10-**Teste hipótese para o ensaio 2

	Extrato	Quantidade de Extrato	Quantidade de Oxazolidina
<b>H0</b>	Não existe diferença no desempenho do extrato na temperatura	Não existe diferença no desempenho da quantidade do extrato na temperatura	Não existe diferença no desempenho da quantidade de oxazolidina na temperatura
<b>H1</b>	O extrato desempenha um diferença na temperatura	A quantidade de extrato desempenha um diferença na temperatura	A quantidade de oxazolidina desempenha um diferença na temperatura

A partir da tabela 6-10- podemos concluir que para o teste de hipótese no caso da variável extrato rejeita-se H0 porque  $p < 0.05$  o que vai significar que o extrato vai desempenhar uma diferença no desempenho da temperatura com 95% de confiança. Por sua vez na quantidade do extrato e na quantidade de oxazolidina aceita-se H0 assumindo que não vai existir diferença no desempenho da temperatura devido à quantidade de extrato e oxazolidina pressupondo que a mudança de nível nestes fatores não vai afetar a resposta.



## Capítulo 7- Conclusão e sugestão de trabalhos futuros

### 7.1. Conclusão

Os desenvolvimentos e resultados desta dissertação contribuíram para o aumento do conhecimento sobre o método Taguchi e a indústria de curtumes, em particular quanto à estabilidade hidrotérmica da pele.

Resumidamente a presente dissertação baseou-se em quatro grandes pontos: pesquisa, *brainstorming*, aplicação do método Taguchi na parte experimental e análise dos resultados.

A etapa de pesquisa teve por objectivo enquadrar no âmbito desta dissertação o método Taguchi e a indústria de curtumes, em especial o processo de curtume. Incidiu-se a pesquisa também sobre a estabilidade hidrotérmica da pele, caso de estudo neste trabalho através da otimização da temperatura de contração para um curtume sem metais.

A fase de *brainstorming* iniciou-se com um diagnóstico, com o intuito de planejar e direccionar os ensaios a realizar. Após uma análise das variáveis que podiam interagir no processo dividiram-se entre variáveis ruído e variáveis controladas.

Dentro dessas variáveis pode-se identificar como fatores de ruído: região e respetivo clima onde o animal foi criado, processo de conservação, o estado da pele, hidratação da pele, idade, sexo, operadores, entre outros.

Com o estudo do processo foram identificados os parâmetros controlados do processo que mais ocasionam problemas de Qualidade a partir de um diagrama causa efeito: a matéria prima, o agente de curtume, o tempo e as condições de operação. A partir daí foram realizados ensaios exploratórios de forma a avaliar e excluir a influência de alguns fatores.

Após interpretação dos ensaios exploratórios foram realizados dois ensaios com base no método de Taguchi. No primeiro ensaio foi utilizada a matriz ortogonal L4 de Taguchi para o planeamento de experiências e a respetiva análise. Este estudo foi feito com três parâmetros de entrada (quantidade de oxazolidina, quantidade de licor negro e quantidade de extrato gambier), com 2 níveis cada um.

Este ensaio vai de encontro à otimização da temperatura de contração da pele através da combinação de um aldeído e dois extratos vegetais, determinando-se os níveis ótimos de cada parâmetro e a sua significância.

Constatou-se a partir do cálculo da razão S/N, tendo como objetivo maior é melhor, que foi para a temperatura de 45°C, uma quantidade de 8% de oxazolidina, 10% de licor negro e 3% de extrato gambier que se obteve uma temperatura de contração de 81,5°C.

Com a obtenção deste resultado pode-se afirmar que este é o conjunto de níveis que apresenta menor variabilidade na resposta.

Das três variáveis independentes que foram incluídas neste ensaio, verificou-se que a quantidade de oxazolidina tinha, significativamente, maior impacto sobre a estabilidade térmica da pele do que as outras variáveis independentes com uma significância de 100%.

No ensaio 1 como o valor do F obtido na ANOVA foi superior ao  $F_{crítico}$  confirma-se que a quantidade de oxazolidina exerce influência na variável resposta. Verificou-se também que neste ensaio existe uma interação entre a quantidade de extrato gambier e a de licor negro, demonstrando o efeito provocado pela mudança de nível da quantidade de licor negro na resposta depende da quantidade de extrato gambier.

A partir do teste de hipótese assume-se que a mudança de nível na quantidade da oxazolidina vai afetar a resposta com 95% de confiança.

Foi realizado mais um ensaio, por meio do método Taguchi, onde foi possível a determinação dos parâmetros ótimos de temperatura de contração com alteração de alguns parâmetros, reiniciando o método Taguchi.

Assim sendo, decidiu-se por sua vez neste ensaio testar 3 fatores. Neste ensaio decidiu-se usar uma combinação de dois agentes de curtume, a oxazolidina e outro extrato (mimosa, tara ou gambier). Neste ensaio foi também avaliada a quantidade do extrato e a quantidade de oxazolidina mantendo as restantes condições do ensaio 1.

Após análise dos resultados, a melhor combinação é a utilização do extrato mimosa a 9% com 6% de oxazolidina. A melhor combinação de parâmetros a ser utilizada depende do objetivo que se deseja alcançar. Assim neste ensaio foi atingido o objetivo, otimizando-se a temperatura de contração para 85 °C, um bom resultado para o curtume com agentes não minerais, ainda assim longe dos valores atingidos pelo curtume com crómio.

No ensaio 2 o tipo de extrato e quantidade de oxazolidina demonstraram ser parâmetros capazes de alterar significativamente as características da resposta, com uma percentagem de contribuição de aproximadamente de 74 e 22% respetivamente. Verificou-se também que as interações estão presentes nestes três fatores verificando-se a interação mais forte entre a quantidade de extrato e a quantidade de oxazolidina, assumindo-se que a quantidade de extrato depende intimamente da quantidade de oxazolidina.

Prevê-se também que o extrato tenha um efeito significativo na temperatura de contração, devido ao valor de F ser superior ao F crítico.

Pelo teste de hipótese corrobora-se todas as conclusões, assumindo no caso do extrato que uma mudança de nível vai afetar a resposta com 95% de confiança. O oposto vai acontecer com os outros fatores.

Por fim, pode-se concluir que o método utilizado atendeu a todos os objetivos propostos no trabalho de forma satisfatória, apresentando as condições que afetam a resposta de maneira a obter os melhores níveis para o processo. Porém, a resposta ainda tem margem para ser otimizada.

Com o método de Taguchi, nomeadamente por aplicação das matrizes ortogonais, consegue-se uma diminuição do número de ensaios a realizar e, conseqüentemente, economizar tempo e reduzir os custos.

Apesar das críticas ao método Taguchi verificou-se que com a escolha correta das variáveis a serem estudadas, com a escolha dos parâmetros mais adequados para representar a função do produto e um procedimento experimental cuidadoso, a utilização do método de Taguchi poderá ser uma mais valia.

## 7.2. Sugestão de melhoria

Como trabalho futuro e apesar do custo elevado associado a este tipo de testes, sugere-se sempre a realização da experiência de confirmação para validar a reprodutibilidade dos resultados.

No presente estudo deveria ter-se efectuado repetições dos ensaios que permitissem o cálculo da média e desvio padrão dos mesmos, para se poder concluir sobre a sua precisão de modo a avaliar os fatores ruído, diminuindo assim a variabilidade dos resultados aumentando a robustez do processo.

Sugere-se também numa fase preliminar, aplicar o método de Taguchi a uma maior combinação de parâmetros, ou seja, aumentar o número de fatores e níveis em estudo, utilizando uma matriz adequada de forma a estudar a contribuição de cada um dos parâmetros durante o processo de curtume. Uma outra proposta seria efetuar o mesmo estudo, mas sempre que possível com valores adequados o mais possível à realidade do caso de estudo.



## Bibliografia

- [1] T. Bendell, *Taguchi methods : proceedings of the 1988 european conference*. 1989.
- [2] M. de L. Antunes, *Qualidade para principiantes*, 1ª. Edições Sílabo, 2007.
- [3] M. de L. M. G. Alves, “A importância da avaliação da empregabilidade na gestão da qualidade da formação profissional.,” Universidade Fernando Pessoa, 2014.
- [4] J. R. da Silva, “Gestão Da Qualidade,” Faculdade de Ciências Sociais Aplicadas, 2006.
- [5] P. C. da Silva, “A revolução industrial.” [Online]. Available: <http://www.administradores.com.br/artigos/economia-e-financas/revolucao-industrial/27484/>. [Accessed: 01-Aug-2018].
- [6] P. M. M. E. Castro, “Método de Taguchi: Controlo de qualidade com recurso não convencional ao desenho estatístico de experiências,” *Rev. Estatística IPAM*, 2001.
- [7] F. A. M. De Mello and F. Monaco, “A Gestão da Qualidade Total e a reestruturação industrial e produtiva: um breve resgate histórico,” *Unoesc*, vol. 6, no. 1, pp. 7–26, 2007.
- [8] R. M. J. Longo, “Gestão da Qualidade: Evolução Histórica, Conceitos Básicos e Aplicação na Educação,” *Inst. Pesqui. Econômica Apl. públ*, vol. 397, pp. 1–15, 1996.
- [9] T. Costa, *O Mundo da Qualidade*. 1992.
- [10] “Sistema de Qualidade e Segurança no Trabalho-capítulo 1.” [Online]. Available: <https://www.ebah.com.br/content/ABAAAhCzIAJ/sistema-qualidade-seguranca-no-trabalho-capitulo-1>. [Accessed: 05-Aug-2018].
- [11] L. dos Reis, “A Evolução do Sistema de Gestão da Qualidade,” 2013. [Online]. Available: <http://www.blogdaqualidade.com.br/a-evolucao-do-sistema-de-gestao-da-qualidade/>. [Accessed: 08-Aug-2018].
- [12] A. R. Pires, *Qualidade- Sistemas de Gestão da Qualidade*. Edições Sílabo, 2000.
- [13] P. J. Ross, *Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade*. São Paulo: Editora Makron, 1991.
- [14] “O que é a Qualidade?” [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/ELAINESILVEIRA/o-que-qualidade>. [Accessed: 04-Apr-2018].

- [15] A. D. N. G. Valente, “Modelação Obtenção da de um Edifício Ótima e de Nobre Gonçalves Valente Solução Climatização Aplicando a Metodologia de Taguchi,” Instituto Politécnico de Setúbal, 2017.
- [16] J. L. Matos, “Utilização do planeamento de experiências de Taguchi na optimização da aplicação de amido de superfície em Symsizer,” 2001.
- [17] N. Semioshkina and G. Voigt, “An overview on Taguchi Method,” *Int. J. Eng. Math. Sci.*, vol. 47 Suppl A, 2012.
- [18] N. A. da S. B. S. Dissertação, “Planeamento de Experiências na Soldadura na GE Power Controls Portugal,” 2013.
- [19] N. A. R. D. Peixoto, “Caracterização do ‘ warpage ’ e sua variabilidade no processo produtivo de encapsulamento de circuitos integrados,” Instituto Superior de Engenharia Química, 2014.
- [20] G. N. Salgueiro, “Aplicação de ferramentas para melhorar o processo produtivo numa empresa do sector automóvel,” 2015.
- [21] L. M. M. Rodrigues, “Aplicação dos métodos de Taguchi e estudo da capacidade do processo: Caso de estudo na indústria automóvel,” Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013.
- [22] C. B. Ribeiro, “Projeto de experimentos em rodas ferroviárias fundidas em aço, com o uso da técnica de Taguchi,” Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2008.
- [23] R. B. R. e M. B. S. E.P. Bruno, J. C. Santos, “Aplicação do método estatístico de Taguchi no processo de usinagem em aços.,” 2009.
- [24] N. F. V. C. Moita, “Implementação do método Taguchi e análise de experiências na fase de testes de moldes para injeção de plásticos,” Instituto Superior Técnico, 2007.
- [25] R. S. C. Paredes, “Projeto Robusto,” 1994.
- [26] E. O. P. Luciana Rennó Oliveira Collin, “A utilização da função perda de taguchi na prática do controle estatístico de processo.”
- [27] P. J. Ross, *Aplicações das técnicas Taguchi na engenharia da qualidade*. 1991.
- [28] H. R. N. Lourenço, “Aplicação do Método de Taguchi à injeção de plástico,” Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014.

- [29] E. M. P. Coimbra, *Introdução as técnicas de Taguchi*. 1990.
- [30] “Projeto Robusto / Método Taguchi.” [Online]. Available: <http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/content/view/full/9674>. [Accessed: 01-Aug-2018].
- [31] L. L. Toto, “Aplicação do método Taguchi em instituição pública,” Escola de administração de empresas de São Paulo, 2001.
- [32] G. C. D. Neto, “Uma Contribuição à Metodologia de Projeto para o Desenvolvimento de Jogos e Brinquedos Infantis,” Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [33] V. Medri, W. Medri, and M. Caetano-Filho, “Função perda de Taguchi aplicada na criação de tilápia, *Oreochromis niloticus* alimentadas com diferentes inclusões de levedura na ração,” *Semin. Agrar.*, vol. 31, no. 1, 2010.
- [34] E. B. Dean and R. Unal, “Taguchi approach to design optimization for quality and cost: An overview,” in *Annual Conference of the International Society of Parametric Analysts.*, 1991, pp. 1–10.
- [35] J. F. da S. L. de F. Branco, “Aplicação Conjunta das Metodologias TRIZ-Taguchi-SMED,” Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [36] J. J. F. Raghu N. Kacker, Eric S. Lagergren, “Taguchi’s orthogonal arrays are classical designs of experiments,” 1991.
- [37] G. C. ; M. Gallindo, “A perspectiva estratégica da análise conjunta no aperfeiçoamento do processo da tomada de decisão,” Faculdade de Economia da Universidade do Algarve, 2004.
- [38] D. J. Viana, “Aplicação do método de Taguchi para redução de porosidade de peças fundidas sob pressão,” Universidade de Taubaté, 2012.
- [39] M. A. M. Alberto, “Planeamento de Experiências e Controlo de Qualidade na Indústria : Revisão e aplicação metodológica,” Universidade Aberta, 2013.
- [40] A. J. Petenate, “Utilização do método de Taguchi na redução dos custos de projetos,” Universidade Estadual de Campinas.
- [41] S. R. Rao and G. Padmanabhan, “Application of Taguchi methods and ANOVA in optimization of process parameters for metal removal rate in electrochemical machining of Al/5% SiC compositefile:///C:/Users/Maria Alexandra/Documents/Tese/Tese/ARTIGO1QUALIDADE.pdfs,” 2012.

- [42] A. Balaram Naik and A. Chennakeshava Reddy, “Optimization of Tensile Strength in TIG Welding Using Taguchi Method and Analysis of Variance (ANOVA),” *Therm. Sci. Eng. Prog.*, vol. 8, no. August, pp. 327–339, 2018.
- [43] W. Duan, Y. Dai, Y. Shu, and I. Sherrington, “Application of Taguchi methods and ANOVA in optimization of process parameters for surface roughness of fused silica in the Magnetorheological Finishing processes,” *Adv. Mater. Res.*, 2013.
- [44] S. Athreya and Y. D. Venkatesh, “Application of Taguchi method for optimization of process parameters in improving the surface roughness of flathe facing operation,” *Int. Ref. J. Eng. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 13–19, 2012.
- [45] M. de M. Takenouchi, “Otimização do processo de usinagem de superliga nimonic 80A utilizando o método de taguchi,” Universidade Estadual Paulista, 2011.
- [46] Z. de C. Silveira, “Análise Estatística e Otimização de Parâmetros de Projeto em Componentes de Sistemas Mecânicos,” Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- [47] F. Z. M. Nazan Danackiglu, “Taguchi Techniques for 2k fractional factorial experiments.,” *J. Math. Stat.*, vol. 34, 2005.
- [48] A. M. Benardin, “Delineamento de experimentos utilizando as técnicas de Taguchi para formulação de massa cerâmica,” Univerisdade Federal de Santa Catarina, 1994.
- [49] E. A. S. Correia and J. A. S. Cardoza, “Planejamento de experimentos no processo produtivo utilizando o método Taguchi,” 2011.
- [50] L. Lamy, “Aplicativo computacional para a função perda de Qualidade, razão sinal-ruído e análise experimental de Taguchi,” Universidade Federal do Paraná, 2018.
- [51] D. T. de Souza, “Melhoria da qualidade de um processo de usinagem utilizando as técnicas de avaliação de Taguchi,” Universidade Estudal Paulista, 2012.
- [52] “História do Curtume.” [Online]. Available: <http://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume>. [Accessed: 05-Oct-2017].
- [53] A. I. de Almeida, “Novos processos e produtos para o couro de base vegetal,” Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2011.
- [54] F. Crispim, J. Gaião, and N. Silva, “Boas práticas para o setor de curtumes,” 2015.
- [55] G. Gratacós, E; Boleda, J., Portvella, M.; Adzet, J. M.; Lluch, *Tecnología química del cuero*. Barcelona, 1962.

- [56] R. Reed, *Science for students of leather technology*. The Commonwealth and International Library of Science Technologie Engineering and Liberal Studies., 1996.
- [57] “Animal skin.” [Online]. Available: <http://worldsgreatestinventions.blogspot.com/2009/03/animal-skin-on-bags.html>. [Accessed: 18-Oct-2018].
- [58] M.J. Adzet;, *Tecnología del cuero*. Barcelona, 1995.
- [59] M. R. da Silva, “Estudo da estabilidade térmica da pele,” Instituto Superior Engenharia Química, 2008.
- [60] M. A. Abreu, “Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos,” 2006.
- [61] F. C. Jorge, P. Brito, L. Pepino, A. Portugal, H. Gil, and R. P. da Costa, “Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão,” *Silva Lusit.*, no. December 2001, pp. 225–236, 2001.
- [62] A. D. Covington, L. Song, O. Suparno, H. E. C. Koon, and M. J. Collins, “Link-lock: An explanation of the chemical stabilisation of collagen,” *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, vol. 92, no. 1, pp. 1–7, 2008.
- [63] L. Falcão, F. A. B. Pereira, and M. E. Araújo, “Caracterização de cabedais adamascados e guadamecis dos séculos XVII e XVIII por ATR-FTIR,” *Conservar Património*, vol. 27, 2018.
- [64] CTIC, “Definição das principais áreas de inovação sectoriais - sector dos curtumes,” 2010.
- [65] M. J. M. Machado, “Indústria de Curtumes : Energia e Desenvolvimento,” Instituto Superior Engenharia Porto, 2012.
- [66] A. Crispim, “Optimização do Processo de Curtume na Perspectiva da Redução da Carga Poluente e da Reciclagem ou Recuperação de Materiais,” Universidade Minho, 2000.
- [67] T. da S. Osorio, “Análise da temperatura de retração do couro.” [Online]. Available: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/39499/000396301.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. [Accessed: 01-Oct-2018].
- [68] CTIC, “Extrato de Castanheiro: Uma Escolha Sustentável.” [Online]. Available: <http://www.ctic.pt/index.php/pt/leather-tec/leather-tec-news>. [Accessed: 16-Oct-2018].

- [69] A. R. P. Pessoa, “Revestimento de ligas de níquel pelo processo mig/mag com transferência por curto circuito,” Universidade Federal do Ceará, 2009.

# ANEXOS

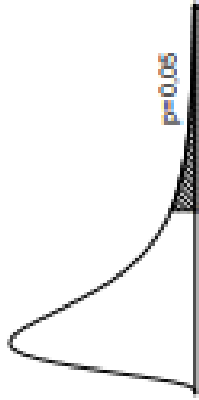
---

### Anexo A. -Template de um procedimento para as etapas do processo de curtume

ISEP/CIETI - Projeto TAGUCHI					
PELE EM TRIPA_COURO AZUL_Dividida a 2,5 mm					
Ensaio I					
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	
Lavar	300%	Água	33	10	
<b>Despejar Banho</b>					
Desencalar	100%	Água	33	45	
	2,0%	Sulfato de amónio			
	0,5%	Bissulfito de sódio			
	0,1%	Ácido Acético			
<b>Corte</b>					
Purga	0,4%	Protabate P	33	30	
<b>Despejar Banho</b>					
Lavar	300%	Água	25	10	
<b>Despejar Banho</b>					
Curtume	100%	Água	30		
	1,0%	Formiato de Sodio			
	1,0%	Hexametafosfato Sodio		30	
	0,3%	Acido acetico		15	
	0,3%	Acido acetico		15	
	0,3%	Acido acetico		60	
	0,3%	Fungicida (1:10)		120	
	<b>X</b>	Zoldine ZE (oxazolidina)			
	<b>Corte</b>				
	50,0%	Água	35		
	<b>Y</b>	Eutanol HM 50 (licor negro)		30	
	1,0%	Corilene HLG			
	<b>Z</b>	Extrato Gambier		16 h	
50,0%	Água	45	1h		
0,5%	Ácido Fórmico		4h		
Retirar a pele, Espremer, Estirar, Repousar até dia seguinte Contração			Determinar a Temperatura de		

<b>ISEP/CIETI - Projeto TAGUCHI</b>					
<b>PELE EM TRIPA_COURO AZUL_Dividida a 2,5 mm</b>					
<b>Ensaio II</b>					
<b>Operação</b>	<b>%</b>	<b>Produto</b>	<b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	
<b>Lavar</b>	300%	Água	33	10	
<b>Despejar Banho</b>					
<b>Desencalar</b>	100%	Água	33	45	
	2,0%	Sulfato de amónio			
	0,5%	Bissulfito de sódio			
	0,1%	Ácido Acético			
<b>Corte</b>					
<b>Purga</b>	0,4%	Protabate P	33	30	
<b>Despejar Banho</b>					
<b>Lavar</b>	300%	Água	25	10	
<b>Despejar Banho</b>					
<b>Curtime</b>	100%	Água	30		
	1,0%	Formiato de Sodio			
	1,0%	Hexametáfosfato Sodio		30	
	0,3%	Acido acetico		15	
	0,3%	Acido acetico		15	
	0,3%	Acido acetico		60	
	0,3%	Fungicida (1:10)		120	
	<b>X</b>	Zoldine ZE (oxazolidina)			
	<b>Corte</b>				
	50,0%	Água	35		
	10,0%	Eutanol HM 50 (licor negro)		30	
	1,0%	Corilene HLG			
	<b>Y</b>	Tipo de extrato		16 h	
50,0%	Água	45	1h		
0,5%	Ácido Fórmico		4h		
<b>Retirar a pele, Espremer, Estirar, Repousar até dia seguinte</b>			<b>Determinar a</b>		
<b>Temperatura de Contração</b>					

Anexo B.- Tabela da distribuição F de Snedecor a 5%



Distribuição F de Snedecor a 5% (p=0,05)

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	30	40	60	120
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49
3	10,13	9,55	9,28	9,12	8,94	8,69	8,65	8,61	8,59	8,54	8,51	8,50	8,69	8,67	8,66	8,62	8,59	8,57	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,82	5,80	5,75	5,72	5,69	5,66
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,60	4,56	4,56	4,50	4,46	4,43	4,40
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,92	3,90	3,87	3,81	3,77	3,74	3,70
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,49	3,47	3,44	3,38	3,34	3,30	3,27
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,59	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,20	3,17	3,15	3,08	3,04	3,01	2,97
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,99	2,96	2,94	2,86	2,83	2,79	2,75
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,83	2,80	2,77	2,70	2,66	2,62	2,58
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,70	2,67	2,65	2,57	2,53	2,49	2,45
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,60	2,57	2,54	2,47	2,43	2,38	2,34
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,51	2,48	2,45	2,38	2,34	2,30	2,25
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,44	2,41	2,39	2,31	2,27	2,22	2,18
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,36	2,33	2,25	2,20	2,16	2,11
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,30	2,28	2,19	2,15	2,11	2,06
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,29	2,26	2,23	2,15	2,10	2,06	2,01
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,25	2,22	2,19	2,11	2,06	2,02	1,97
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,21	2,18	2,16	2,07	2,03	1,98	1,93
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,18	2,15	2,12	2,04	1,99	1,95	1,90
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,16	2,16	2,12	2,10	2,01	1,96	1,92	1,87
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,12	2,10	2,01	1,96	1,91	1,84
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	1,96	1,91	1,81
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,09	2,07	2,05	2,00	1,94	1,89	1,79
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,92	1,87	1,77
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,90	1,85	1,75
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,88	1,84	1,73
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,87	1,82	1,71
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,23	2,18	2,10	2,05	2,01	1,97	1,94	1,85	1,81	1,75	1,70
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,99	1,96	1,93	1,84	1,79	1,74	1,68
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,74	1,69	1,58
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,82	1,78	1,75	1,65	1,59	1,47
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,78	1,75	1,73	1,69	1,66	1,55	1,50	1,35

Nota 5: Quantidade Distribuição F para probabilidade  $p = P[F \geq F] = 0,05$ . Cress de liberdade do numerador dando no topo e do denominador na margem esquerda.