

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE MATEMÁTICA
DEPARTAMENTO DE ESTATÍSTICA

***Experimentos com Misturas:
do Planejamento à Análise***

Cíntia Paese

Orientador: João Riboldi

Monografia apresentada para obtenção
do grau de Bacharel em Estatística

Porto Alegre, dezembro de 1997.

SARS: 76493-8

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que compartilharam dos meus ideais, colaborando para que esta etapa fosse alcançada. Aquelas que estiveram presentes em todos os momentos e aquelas que, mesmo à distância, sempre contribuíram na minha vida.

Agradeço em especial ao Prof. João Riboldi pela amizade e companheirismo. Agradeço aos meus pais que sempre me apoiaram e possibilitaram os meus estudos. Ao Elton, por toda colaboração. À Suzi pelos momentos de descontração. Aos colegas Hélio e Marcos por todas as lições que aprendemos juntos. Aos professores do Departamento de Estatística, pelo conhecimento transmitido.

A vocês, que mesmo distantes, mantiveram-se ao meu lado, apostando nesta conquista e acreditando que os limites estão além dos sonhos.

Muito obrigada!

R-17603

Índice

<i>1</i> - Introdução.....	5
1.1. Experimentos com misturas	5
1.2. Importância e justificativa.....	6
1.3. Objetivos.....	7
1.4. Estrutura do trabalho.....	7
<i>2</i> - Caracterização de experimentos com misturas.....	8
2.1. O planejamento.....	8
2.2. O problema geral de misturas.....	9
<i>3</i> - Planejamento e Polinômios canônicos.....	13
3.1. Planejamentos simplex-lattice.....	13
3.2. Planejamentos simplex-centróide.....	17
3.3. Planejamentos axiais.....	19
<i>4</i> - A metodologia de superfície de resposta no contexto de experimentos com misturas.....	22
<i>5</i> - Análise dos dados da mistura.....	26
5.1. Estimativas dos parâmetros.....	26
5.2. Análise de Variância.....	29

5.3. Adequabilidade do modelo ajustado.....	32
5.3.1. Coeficiente de determinação.....	33
5.3.2. Falta de ajuste (Lack of Fit).....	33
5.3.3. Análise de resíduos.....	34
5.3.4. Estatísticas de diagnóstico.....	36
6 - Variações do problema original.....	38
6.1. Múltiplas restrições nas proporções dos componentes.....	39
6.1.1. Limites mínimos nas proporções dos componentes.....	40
6.1.2. Limites máximos nas proporções dos componentes.....	42
6.1.3. Limites máximos e mínimos nas proporções dos componentes.....	44
6.2. Planejamentos para experimentos com misturas com múltiplas restrições nas proporções dos componentes.....	46
6.2.1. Planejamento de vértices extremos.....	46
6.2.2. Algoritmo XVERT.....	48
6.2.3. Planejamento D-ótimo.....	49
6.2.4. Planejamento baseado na distância.....	51
6.2.5. Restrições multicomponentes.....	52
7 - Exemplos.....	54
7.1. Exemplo 1.....	54
7.2. Exemplo 2.....	63
7.3. Solução do Exemplo 1 através do SAS.....	67
8 - Conclusões.....	73
Referências Bibliográficas.....	74

1. INTRODUÇÃO

1.1. EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas têm uma importante diferença em relação aos planejamentos usuais. Em experimentos fatoriais, por exemplo, estudamos a influência da temperatura e da concentração no rendimento de um processo. Se dobrarmos os valores desses fatores, naturalmente esperamos que o rendimento seja afetado, e que as propriedades do produto final, como, digamos, viscosidade e densidade ótica, também sejam alteradas. Com misturas a situação é diferente. Se dobrarmos, por exemplo, as quantidades dos ingredientes de um bolo, tendo o cuidado de não variar as outras condições, esperamos obter apenas um bolo duas vezes maior, porém com o mesmo sabor, a mesma textura e a mesma cor. Em outras palavras, as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes, e não pela sua quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas é sempre 100%.

Através de experimentos com misturas, se obtém com custo e tempo mínimos, as informações que se desejam a respeito do efeito das proporções de cada componente presente na mistura e sobre as características do produto final resultante desta mistura. Além disso, conhece-se o erro experimental associado à informação de que se dispõe, podendo-se estabelecer o grau de confiança da mesma.

1.2. IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA

Aplicações de experimentos com misturas podem ser encontradas em várias áreas. Uma aplicação frequente é na formulação de produtos, onde um produto é formado pela mistura de vários ingredientes. Exemplos incluem: formulação da gasolina pela combinação de vários produtos refinados e outros tipos de substâncias químicas como anti-oxidantes, formulações de xampus, detergentes e sabões, formulação de bebidas e comidas em indústrias alimentícias. Em adição à formulação de produtos, experimentos com misturas freqüentemente são utilizadas em processos de engenharia e desenvolvimento onde algumas propriedades do produto final dependem da mistura de vários ingredientes interagindo com o produto em algum particular estágio do processo.

A utilidade dos experimentos com misturas está no fato de que estes permitem reduções significativas no tempo e nos custos de desenvolvimento de formulações, o que, muitas vezes, significa a diferença entre a viabilidade ou não do desenvolvimento de um produto. Esta técnica mostra-se de bastante utilidade nas indústrias que utilizam formulações, como, por exemplo, as indústrias alimentícia e química.

Dado o alto potencial da utilização dos experimentos com misturas, justifica-se um trabalho que contemple aspectos teóricos e de aplicação desse tipo de experimentos, possibilitando fornecer aos usuários o suporte necessário.

Em suas conclusões Heinsman e Montgomery (1995) argumentam a relevância dos Projetos de Experimentos com Misturas da seguinte maneira: “O desenvolvimento de fórmulas para produtos de limpeza caseiros é, tradicionalmente, feito por tentativas e erros, variando-se as proporções de um dos ingredientes por vez. Isto pode consumir tempo e não permite uma compreensão das interações que possam existir entre os diversos ingredientes. E, embora esta abordagem possa chegar a uma fórmula que atinja os objetivos (as características desejadas), ela não proverá qualquer auxílio se a fórmula necessitar qualquer otimização adicional, ou se os objetivos forem modificados. O desenvolvimento de fórmulas usando Experimentos com Misturas requer menos tempo que o método tradicional e permite otimizações ou reformulações eficientes.”

1.3. OBJETIVOS

Este trabalho pretende apresentar a metodologia de experimentos com misturas através da caracterização dos diferentes planejamentos e das diversas formas de análise. Pretende também descrever o uso de aplicativos computacionais visando implementar o planejamento e a análise de experimentos com misturas de modo a servir como referencial para aqueles que se interessarem pelo assunto.

1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado como descreve-se a seguir. No primeiro capítulo é apresentado o tema, a importância, justificativa e os objetivos deste trabalho.

No segundo capítulo é feita a caracterização de experimentos com misturas, tratando de uma maneira ampla do planejamento e problema geral de misturas.

No terceiro capítulo é apresentada a forma de tratar experimentos com misturas quando a região de experimentação não apresenta restrições.

No quarto capítulo é feita uma exploração da metodologia de superfície de resposta no contexto de experimentos com misturas.

O quinto capítulo é dedicado à análise dos dados provenientes de misturas.

No sexto capítulo são apresentados alguns planejamentos quando os componentes presentes na mistura apresentam restrições nas proporções.

O sétimo capítulo é composto por dois exemplos que apresentam o planejamento e análise dos dados através de aplicativos computacionais estatísticos. A abordagem é essencialmente aplicada e direcionada para as pessoas que desejarem solucionar um problema envolvendo misturas.

No oitavo capítulo são feitas as conclusões referentes a este trabalho.

2. CARACTERIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS COM MISTURAS

2.1. O PLANEJAMENTO

Planejar um experimento com misturas basicamente envolve algumas etapas. Os seguintes passos dão uma visão geral de como deve ser estruturado um problema de experimentos com misturas.

1. O primeiro passo é definir os objetivos do experimento, isto é, as questões a serem respondidas.
2. A próxima etapa é selecionar os componentes da mistura e outros fatores, por exemplo variáveis do processo, quantidade total da mistura, e características de qualidade para serem estudados. Neste momento deve-se fazer uma análise do material já existente sobre o assunto e deve-se definir cada elemento do produto.

Componentes da mistura são aquelas substâncias, ingredientes, ou produtos que farão parte da mistura.

Os fatores de um processo são todos aqueles fatores que geram influências nas variáveis resposta.

Variáveis resposta são grandezas mensuráveis observáveis que expressam as características de um produto. As características de qualidade de um produto são características que refletem a qualidade do mesmo.

3. Deve-se verificar se existem restrições para os componentes da mistura ou outros fatores que determinem a região dentro da qual o experimento será conduzido, ou seja, a região experimental. Pode interessar ao pesquisador que um dos componentes da mistura represente no mínimo 10% e no máximo 45% do total da mistura, por exemplo.
4. Especificar a(s) resposta(s) a ser(em) medida(s). Dependendo do produto em que

estamos interessados pode acontecer de uma só variável resposta não expressar a característica de interesse. Por exemplo, se nosso interesse é saber a durabilidade de um fio utilizado em eletricidade podemos utilizar algumas respostas como a temperatura de fusão ou a tensão que ele suportou, sob pressão. Essas duas variáveis resposta expressam uma só característica, que é a durabilidade.

5. O próximo passo é propor um modelo adequado para modelar os dados de resposta como função dos componentes da mistura e outros fatores a serem estudados, se for o caso.

6. Por último deve-se selecionar um delineamento experimental que seja eficiente não somente para ajustar um modelo adequado mas também para testar o ajuste do mesmo.

2.2. O PROBLEMA GERAL DE MISTURAS

Em experimentos com misturas dois ou mais componentes são misturados em várias proporções, e as características físicas dos resultados são observadas. As proporções dos diversos componentes de uma mistura, expressas geralmente em peso, volume, razão de mols, não são independentes. A soma de todas elas é sempre 100%.

Por exemplo, considere um processo químico que consiste em submeter pastilhas semicondutoras a uma substância composta por três ácidos (ácido A, ácido B e ácido C) e observar a taxa de gravação destas pastilhas. Deseja-se identificar a combinação das quantidades dos ácidos que resulta em uma melhor gravação. Devido ao volume da câmara ser fixa, o experimento deve consistir em testar várias combinações destes ácidos, de maneira que todas as misturas somem o mesmo volume. Se x_1 , x_2 e x_3 representam as proporções por volume de cada um dos três ácidos, abaixo temos algumas das possíveis combinações de interesse.

Combinação 1:	$x_1=0.3$	$x_2=0.3$	$x_3=0.4$
Combinação 2:	$x_1=0.2$	$x_2=0.5$	$x_3=0.3$
Combinação 3:	$x_1=0.5$	$x_2=0.5$	$x_3=0.0$
Combinação 4:	$x_1=1.0$	$x_2=0.0$	$x_3=0.0$

Cada uma destas combinações é chamada de mistura. As combinações 1 e 2 são exemplos de misturas completas, no caso misturas ternárias, isto é, elas são compostas pelos três ácidos. A combinação 3 é uma mistura binária, composta por dois ácidos e a

combinação 4 é uma mistura pura, composta em 100% pelo volume de somente um ácido. Note que neste exemplo $x_1+x_2+x_3=1$ e devido a esta restrição, os níveis dos fatores não podem ser escolhidos independentemente. Por exemplo, na combinação 1 o ácido A corresponde a 30% do volume ($x_1=0.3$) e o ácido B contribui com outros 30% do volume ($x_2=0.3$) então o ácido C deve, obrigatoriamente, contribuir com os 40% restantes do volume ($x_3=0.4$).

Em geral, para uma mistura de q componentes, onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente temos que

$$x_i \geq 0 \quad (i=1,2,\dots,q) \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_q = 1 \quad (2.1)$$

Se quisermos otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo a equação acima. A existência desta restrição impõe algumas modificações nas metodologias que são usualmente empregadas, como planejamentos fatoriais e modelagem de superfícies de resposta. Estes métodos modificados de análise de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e principalmente na indústria.

Em experimentos com misturas os dados experimentais são definidos em uma escala quantitativa que pode ser a produção, a resistência ou alguma outra propriedade resultante de uma mistura. O objetivo do programa experimental é modelar uma superfície de resposta na forma de uma equação matemática para:

- Fazer a estimativa da resposta para alguma mistura ou combinação de ingredientes de uma maneira empírica;
- Medir a influência que um componente da mistura, ou uma combinação de ingredientes, causam na resposta.

Para uma mistura binária, isto é, formada somente por dois componentes, a Equação (2.1) reduz-se a apenas $x_1+x_2=1$. No sistema de eixos mostrado na Figura 2.1, esta equação é representada pela reta $x_2=1-x_1$. Se x_1 e x_2 fossem variáveis independentes todo o espaço dentro do quadrado poderia ser investigado como espaço experimental. Na experimentação com misturas o espaço experimental fica limitado aos pontos da reta.

Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 2.2, já no caso de misturas teríamos a equação

$x_1+x_2+x_3=1$. Essa equação corresponde graficamente ao triângulo equilátero inscrito no cubo. As possíveis combinações são representadas pelos pontos contidos no triângulo. No caso de uma mistura com três componentes os vértices correspondem às misturas puras, isto é, misturas onde um componente apenas corresponde a 100%, e as margens correspondem às misturas binárias. Em geral, a região experimental de um problema com misturas com q componentes é um simplex, que é uma figura de lados regulares com q vértices e $(q-1)$ dimensões.

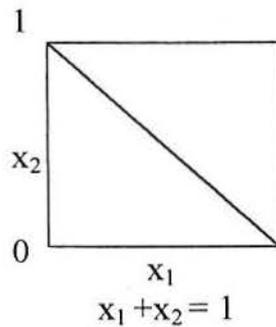


Figura 2.1: Região simplex para dois componentes

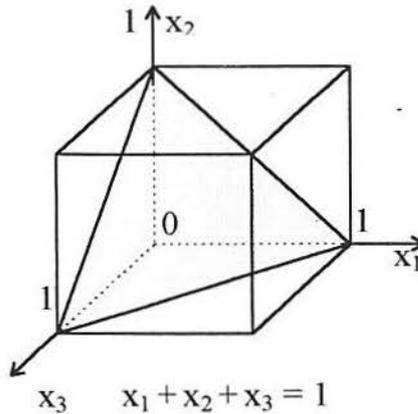


Figura 2.2: Região simplex para três componentes

A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como mostra a Figura 2.3. Representando esta superfície por suas curvas de nível (contornos de igual resposta) obteríamos um diagrama triangular como o da Figura 2.4.

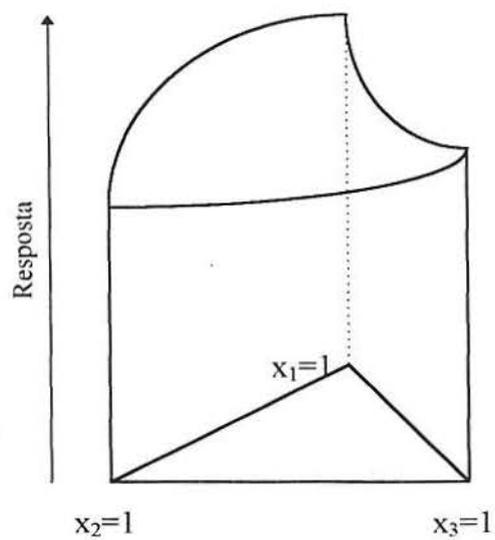


Figura 2.3: Superfície de resposta para três componentes

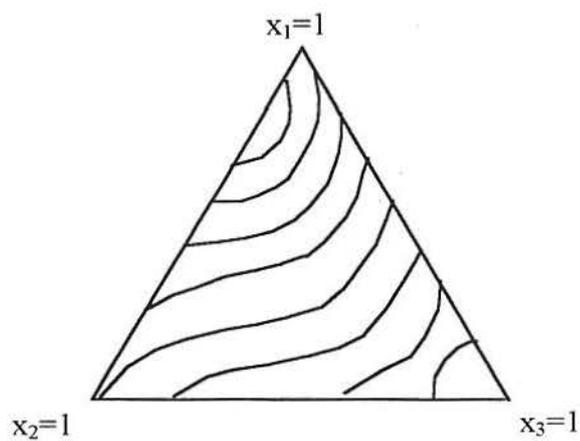


Figura 2.4: Contornos para superfície de resposta de três componentes

3. PLANEJAMENTOS E POLINÔMIOS CANÔNICOS

Neste capítulo serão introduzidos planejamentos que permitem ajustar modelos de superfície de resposta sobre o todo o espaço da mistura. Devido a este espaço ser um simplex, todos os pontos do delineamento devem estar nos vértices, bordas ou faces, ou no interior do simplex. Muitos trabalhos nesta área foram desenvolvidos por Scheffé (1958, 1959, 1965). Cornell (1981) é uma completa referência sobre este assunto.

3.1. PLANEJAMENTOS SIMPLEX-LATTICE

Um simplex-lattice é um conjunto de pontos uniformemente espaçados em um simplex. *Um delineamento simplex-lattice $\{q,m\}$ para q componentes consiste em um delineamento de q componentes que suporta até um polinômio de grau m .* Os $m+1$ pontos são igualmente espaçados, observando que a proporção do i -ésimo componente

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i=1,2,\dots,q \quad (3.1)$$

e todas as possíveis combinações (misturas) desta equação são utilizadas.

Como exemplo temos uma mistura composta por 3 componentes e queremos ajustar um polinômio de grau 2 ($q=3, m=2$), conseqüentemente,

$$x_i = 0, \frac{1}{2}, 1 \quad i = 1,2,3 \quad (3.2)$$

e o simplex-lattice consiste nos seis pontos seguintes:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Neste simplex-lattice $\{3,2\}$ os três vértices $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ e $(0,0,1)$ são misturas

puras e os pontos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ são misturas binárias, localizadas nos pontos médios das três bordas do triângulo da Figura 3.1. A Figura 3.1 também apresenta os planejamentos simplex-lattice $\{3,3\}$, $\{4,2\}$ e $\{4,3\}$.

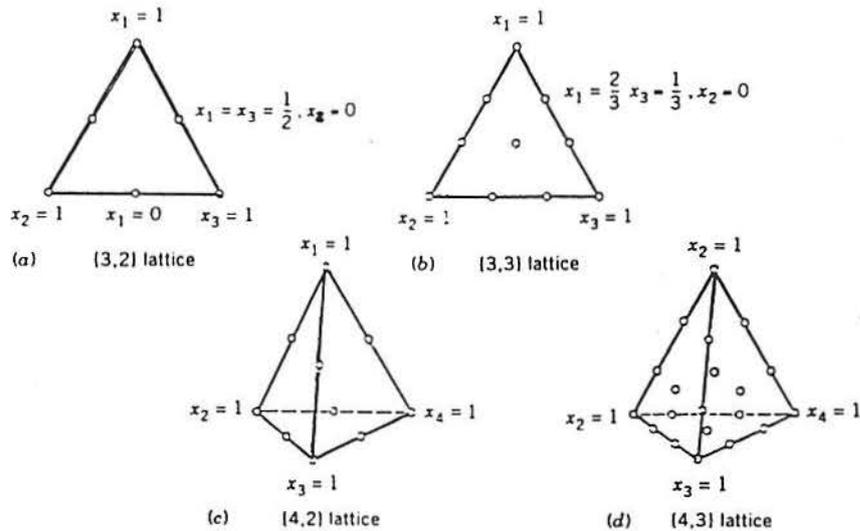


Figura 3.1: Planejamento simplex-lattice para três e quatro componentes.

Em geral, em um delineamento simplex-lattice $\{q,m\}$ são utilizados

$$N = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!} \quad (3.3)$$

pontos.

Supondo que queremos ajustar um modelo polinomial aos dados de um experimentos com misturas. O modelo de primeira ordem é:

$$E(y) = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (3.4)$$

mas devido a restrição de que a soma dos componentes $x_1+x_2+\dots+x_q=1$ sabe-se que os parâmetros não são únicos. Podemos fazer a substituição

$$x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i$$

na Equação (3.4), removendo a dependência entre os termos x_i e produzindo estimativas únicas para os parâmetros $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{q-1}$. Embora esta transformação seja apenas matemática, esta não é a melhor maneira, porque o efeito do q -ésimo componente é ignorado, pois o termo $\beta_q x_q$ não é incluído na equação. Desta maneira está se sacrificando a

informação do componente i .

Uma maneira alternativa é multiplicar alguns dos termos do polinômio de superfície de resposta original pela identidade $x_1+x_2+\dots+x_q=1$ e depois simplificar, sem que o resultado fique alterado. Por exemplo, considera-se a Eq. (3.4) e multiplica-se o termo β_0 por $x_1+x_2+\dots+x_q=1$, produzindo:

$$E(y) = \beta_0(x_1 + x_2 + \dots + x_n) + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (3.5)$$

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_0 x_i + \sum_{i=1}^q x_i \beta_i = \sum_{i=1}^q (\beta_0 + \beta_i) x_i \quad (3.6)$$

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i^* x_i \quad (3.7)$$

onde $\beta_i^* = \beta_0 + \beta_i$

Isto é chamado de forma canônica do modelo de primeira ordem para experimentos com misturas. Em geral as formas canônicas dos modelos para misturas são as que seguem:

Linear:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (3.8)$$

Quadrático:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.9)$$

Cúbico Completo:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (3.10)$$

Cúbico Especial:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (3.11)$$

Os parâmetros dos polinômios canônicos tem interpretações simples. Geometricamente, nas Equações (3.8) até (3.11) os parâmetros β_i representam a resposta esperada para as misturas puras $x_i=1$, $x_j=0$, $i \neq j$, e isto é a altura da superfície no vértice $x_i=1$. A porção de cada polinômio dada por:

$$\sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (3.12)$$

é chamada de porção linear da mistura. A mistura é estritamente aditiva, quando a Equação (3.8) é o modelo apropriado. A Figura 3.2 apresenta o caso onde $q=3$ e $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$.

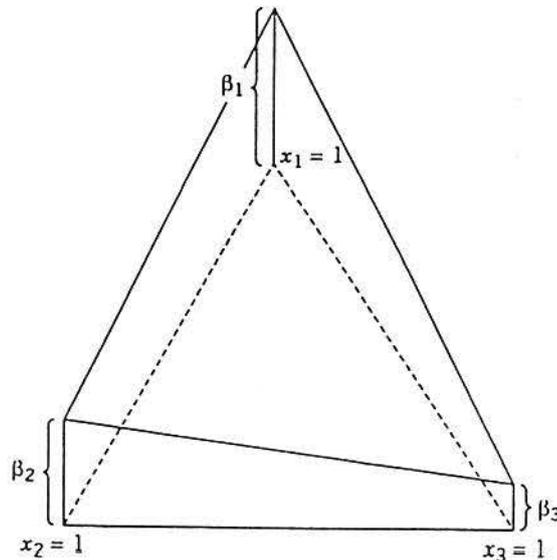


Figura 3.2: Modelo linear para três componentes com $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$.

Uma mistura quadrática é ilustrada na Figura 3.3(a). Nota-se que o termo quadrático $\beta_{12}x_1x_2$ representa o aumento na resposta para o modelo quadrático $E(y) = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2$ sobre o modelo linear. Isto é chamado de sinergismo (ou antagonismo) devido à mistura não-linear. Por exemplo, se grandes valores positivos de y são esperados e se β_{12} é positivo, a mistura é sinérgica. Entretanto se β_{12} é negativo, a mistura é antagonista. No modelo cúbico, um termo como $\delta_{12}x_1x_2(x_1 - x_2)$ é o responsável pelo antagonismo ou sinergismo do modelo sobre a borda $x_1 - x_2$ (veja a Figura 3.3(b)). Um termo cúbico como $\beta_{123}x_1x_2x_3$ descreve para misturas ternárias entre os três componentes no interior do simplex.

Isto é bastante útil para considerar a maneira com que cada termo, individualmente, num modelo para misturas, contribui para a forma da superfície de resposta. Um termo linear como β_1x_1 apenas contribui para o modelo quando $x_1 > 0$; e a contribuição máxima ocorre quando $x_1 = 1$, neste caso o efeito máximo para x_1 é β_1 . O termo quadrático $\beta_{12}x_1x_2$

contribui para o modelo em todos os pontos do simplex onde $x_1 > 0$ e $x_2 > 0$. A contribuição máxima ocorre quando a borda encontra os vértices x_1 e x_2 e este é o ponto $x_1 = x_2 = 1/2$. A máxima contribuição que este termo pode acrescentar é $\beta_{12}/4$. Um termo cúbico como $\beta_{123}x_1x_2x_3$ acrescenta ao modelo sempre que $x_1 > 0$, $x_2 > 0$ e $x_3 > 0$ (no interior do simplex), e a contribuição máxima é de magnitude $\beta_{123}/27$ no ponto $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$.

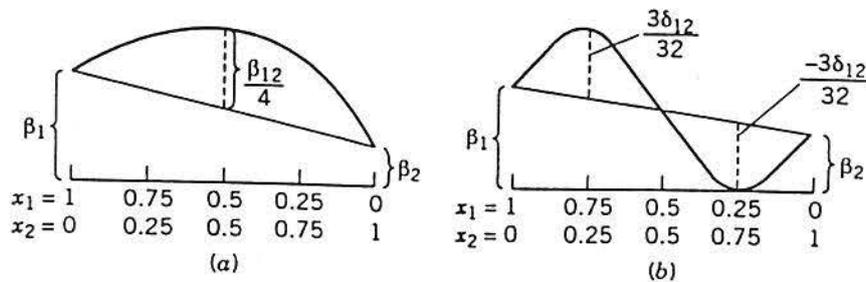


Figura 3.3: Mistura não-linear. (a) Mistura quadrática com $\beta_{ij} > 0$.
(b) Mistura cúbica com $\delta_{12} > 0$

3.2. PLANEJAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE

Um delineamento simplex-centróide com q componentes consiste em um delineamento com $2^q - 1$ pontos distintos. Estes pontos são:

- as q permutações dos $(1, 0, 0, \dots, 0)$ ou misturas simples,
- as $\binom{q}{2}$ permutações de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0, \dots, 0)$ ou todas as misturas binárias,
- as $\binom{q}{3}$ permutações de $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, 0, \dots, 0)$
- e assim por diante, além do ponto central (centróide geral) $(\frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \dots, \frac{1}{q})$.

A Figura 3.4 apresenta os delineamentos simplex-centróide para $q=3$ e $q=4$

componentes. Note que os pontos são alocados em um simplex-centróide de dimensão (q-1) e que centróides de dimensão menor estão contidos dentro do simplex de dimensão q-1.

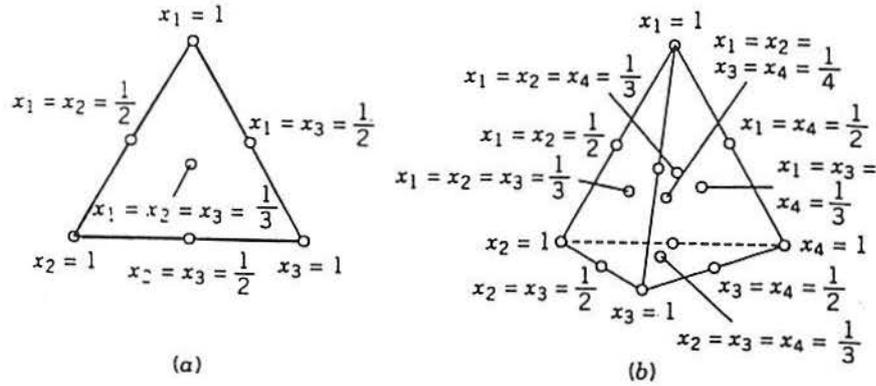


Figura 3.4: Simplex-centróide para três e quatro componentes. (a) $q=3$ (b) $q=4$

Os pontos do delineamento simplex-centróide com q componentes podem suportar até um polinômio de ordem q , ou seja,

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \sum_{k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \beta_{12\dots q} x_1 x_2 x_3 \dots x_q \quad (3.13)$$

Para $q=3$ componentes, o modelo é

$$E(y) = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (3.14)$$

que é um polinômio cúbico especial. Para $q=4$ componentes o modelo é

$$E(y) = \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \sum_{k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (3.15)$$

que é um modelo cúbico especial com um termo quártico adicional.

Por serem delineamentos relativamente eficientes para ajustar um modelo cúbico especial, os delineamentos simplex-centróide são geralmente utilizados quando o experimentador acredita que alguns termos cúbicos podem ser necessários no modelo final.

3.3. PLANEJAMENTOS AXIAIS

Os planejamentos simplex-lattice e simplex-centróide são delineamentos onde os pontos estão localizados nas bordas ou fronteiras do simplex, com exceção do ponto central (centróide) no delineamento simplex-centróide. Por exemplo, considerando-se o {3,3}-simplex-lattice, isto é, uma mistura de três componentes e pretendendo-se ajustar um polinômio de terceiro grau. Este delineamento tem 10 pontos (conforme Fig.3.1(b)): os três vértices, os seis pontos que estão nas bordas e o ponto centróide. Três pontos representam as misturas puras, seis pontos as misturas binárias e apenas um ponto nos informa sobre a mistura completa. Pode-se dizer que a distribuição da informação sobre estes diferentes tipos de misturas está na proporção 3:6:1.

Se nosso interesse é fazer previsões sobre as propriedades da mistura completa, é desejável que aumentemos o número de pontos no interior do simplex. Neste caso recomenda-se aumentar o simplex usual através de pontos axiais e do ponto centróide (no caso dele não existir).

Define-se o eixo do componente i como uma linha ou raio imaginário que une o ponto base $x_i=0$, $x_j=1/(q-1)$ para todo $j \neq i$ até o vértice oposto onde $x_i=1$, $x_j=0$, para todo $j \neq i$. A Figura 3.5 mostra os eixos dos componentes 1, 2 e 3 em um sistema de três componentes. O comprimento dos eixos é igual a um. Os pontos axiais são posicionados sobre o eixo a uma distância Δ do centróide. O valor máximo para Δ é $(q-1)/q$. Recomenda-se que os pontos axiais estejam localizados no meio da reta entre o ponto centróide e o vértice $x_i=1$, assim teríamos $\Delta=(q-1)/2q$. As vezes estes pontos são chamados de pontos de teste, ou misturas axiais de teste, pelo fato de ser comum utilizá-los apenas para testar a adequacidade do ajuste do modelo preliminar.

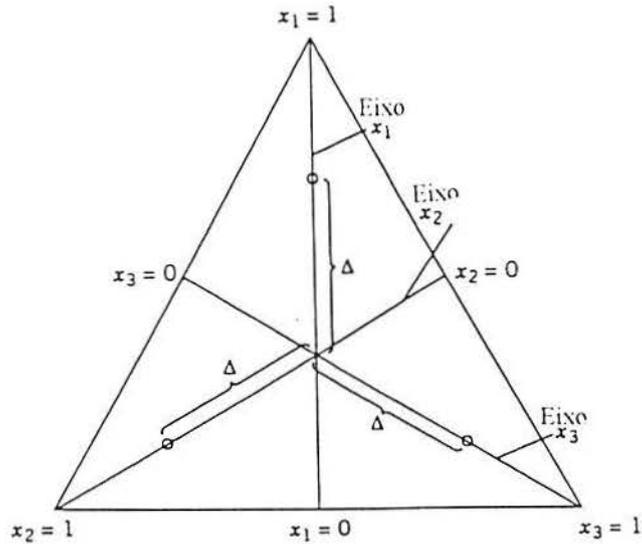


Figura 3.5: Eixos para os componentes x_1 , x_2 e x_3 .

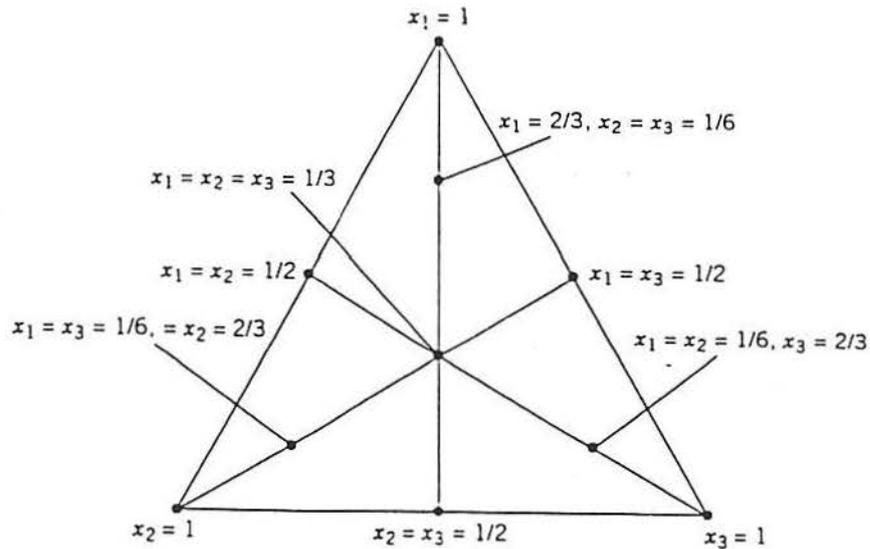


Figura 3.6: Planejamento axial para três componentes.

A Figura 3.6 mostra um simplex-lattice $\{3,2\}$ aumentado com os pontos axiais. Este delineamento tem 10 pontos, com quatro deles no interior do simplex. Assim a distribuição da informação para o simplex-lattice aumentado é na proporção 3:3:4, contrastando com o simplex-lattice $\{3,3\}$ também com 10 pontos onde a distribuição da informação é na proporção 3:6:1. Cornell (1986) apresenta uma comparação entre estes dois delineamentos. Ele observa que o simplex-lattice $\{3,3\}$ suporta o ajuste de um modelo cúbico, enquanto que o simplex-lattice aumentado $\{3,2\}$ não. Entretanto o simplex-lattice aumentado proporciona ao experimentador o ajuste de um modelo cúbico especial ou adicionar termos

quadráticos especiais como $\beta_{1233}x_1x_2x_3^2$ ao modelo quadrático. O simplex-lattice aumentado é superior para estudar a resposta de misturas completas porque pode detectar e modelar curvaturas no interior do triângulo, o que não acontece para os termos do modelo cúbico completo. O simplex-lattice aumentado é mais poderoso para detectar falta de ajuste do que o $\{3,3\}$ simplex-lattice. Isto é útil quando o experimentador está indeciso sobre o modelo a usar e quando planeja construir um modelo seqüencialmente iniciando com um polinomial simples (talvez de primeira ordem), testar o modelo para falta de ajuste, incluir no modelo termos de grau mais alto, testar este novo modelo para a falta de ajuste, e assim por diante.

4. A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NO CONTEXTO DE EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Na metodologia de superfície de resposta os níveis escolhidos para qualquer fator em um delineamento experimental são independentes dos níveis escolhidos para qualquer um dos outros fatores. Por exemplo, supondo que existam três variáveis: taxa de atividade, tempo de reação e temperatura que afetam a produção de um processo químico. Os níveis de temperatura podem ser escolhidos independentemente dos níveis de tempo de reação e dos níveis de taxa de atividade e, conseqüentemente, a região de experimentação é um cubo ou esfera. O delineamento experimental consiste em um conjunto apropriado de pontos sobre esta região cuboidal ou esférica, como os planejamentos fatoriais ou os planejamentos centrais compostos.

Um experimento com misturas é um tipo especial de experimento de superfície de resposta onde os fatores são os ingredientes ou componentes da mistura, e a resposta é uma função das proporções de cada ingrediente.

As principais diferenças entre a metodologia de superfície de resposta e de experimentos com misturas são:

- (1) que é necessário um tipo especial de delineamento para experimentos com misturas e
- (2) a forma do polinômio para experimentos com misturas é um pouco diferente dos polinômios padrões utilizados em superfície de resposta.

Devido ao espaço dos experimentos com misturas ser um simplex, todos os pontos do delineamento devem ser vértices, bordas ou faces, ou o interior do simplex. O espaço fatorial contendo q componentes pode ser geometricamente representado pelo interior e fronteiras (vértices, bordas, faces, etc.,...) de um simplex regular de $(q-1)$ dimensões. Os vértices representarão as misturas compostas apenas de um elemento, e os pontos no

Em grande parte dos trabalhos envolvendo experimentos com misturas enfatiza-se o estudo das características físicas do produto medindo-se a superfície de resposta. Esta superfície é obtida através dos valores observados quando os ingredientes são misturados. Como sabemos que a mistura dos ingredientes é representada pela região experimental de um delineamento simplex, as respostas observadas devem estar localizadas sobre o triângulo, no caso de três componentes.

As principais considerações sobre a exploração da superfície de resposta sobre a região simplex são:

- (1) a escolha do modelo adequado para aproximar a superfície da região de interesse;
- (2) o teste da adequabilidade do modelo na representação da superfície de resposta;
- (3) a escolha de um delineamento adequado para coletar informações, ajustar o modelo e testar a adequabilidade do ajuste.

Por este motivo podemos assumir que existam algumas relações funcionais da resposta em função dos ingredientes

$$\eta = \phi(x_1, x_2, \dots, x_q). \quad (4.1)$$

A Equação (4.1) descreve o comportamento de uma superfície de resposta. Podemos escrever que a quantidade η que denota o valor da resposta depende das proporções x_1, x_2, \dots, x_q dos componentes. Assume-se aqui que a superfície de resposta ϕ é descrita como uma função contínua para x_i , com $i=1, 2, \dots, q$. Esta pressuposição pode ser questionada em alguns sistemas, como sistemas de reações catalisadoras, onde o sistema estagna assim que se adicionam outras substâncias. Para estes casos existem polinômios diferenciados dos polinômios padrões.

O problema associado às propriedades medidas através da superfície de resposta consiste em determinar a função matemática $\phi(\cdot)$ de maneira que esta seja adequada. Em geral funções polinomiais são utilizadas para representar $\phi(x_1, x_2, \dots, x_q)$. A justificativa é que pode-se expandir $\phi(x_1, x_2, \dots, x_q)$ utilizando-se as Série de Taylor e então um polinômio pode ser utilizado para fazer uma aproximação. Normalmente são utilizados polinômios de graus baixos, como de primeiro grau ou de segundo.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (4.2)$$

ou

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.3)$$

Equações polinomiais de ordens baixas são mais convenientemente aplicadas por conterem menos termos e requererem menor número de observações para estimar os parâmetros β_i do modelo.

Observando a resposta η de um experimento consistindo de N observações é natural assumir que o valor observado no i -ésimo ensaio, denotado por y_u , ($u=1,2,\dots,N$) varia ao redor da média de η_u com uma variância comum σ^2 para todo $u=1,2,\dots,N$. O valor observado contém um erro experimental ϵ_u . Então

$$y_u = \eta_u + \epsilon_u, \quad (4.4)$$

para $1 \leq u \leq N$. Assume-se que os erros ϵ_u são independentes e identicamente distribuídos com média zero e variância σ^2 e então o valor esperado para a resposta será $E(y) = \eta_u$ para todo $u=1,2,\dots,N$.

Para aproximar a relação funcional $\eta = \phi(x_1, x_2, \dots, x_q)$ com um polinômio ou com qualquer outro modelo de equação, um número de combinações (N) das proporções dos q componentes devem ser previamente selecionadas. Este conjunto de combinações das proporções (ou mistura dos ingredientes) são chamadas de delineamento experimental. Uma vez que as N observações são coletadas, os parâmetros do modelo escolhido são estimados pelo método dos mínimos quadrados. Com as estimativas podem-se obter informações a respeito do sistema que está sendo modelado.

Como um exemplo vamos supor que temos $q=2$, isto é, uma mistura de dois componentes, e então

$$y_u = \beta_{0u} + \beta_1 x_{1u} + \beta_2 x_{2u} + \epsilon_u \quad (4.5)$$

Para qualquer número de observações $N > 2$ coletadas para y_u podemos obter estimativas b_0 , b_1 e b_2 para os parâmetros β_0 , β_1 e β_2 , respectivamente. Se decidimos que as estimativas dos parâmetros estão satisfatórias e são não nulas, então elas informam sobre o sistema que está sendo modelado, e podem substituir os parâmetros desconhecidos na Equação (4.5) obtendo-se

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (4.6)$$

onde \hat{y} representa o valor predito (ou estimado) de η quando forem utilizadas as

proporções x_1 e x_2 na mistura. É claro que antes de fazer predições é necessário verificar se a equação adotada é adequada para ajustar os dados.

As propriedades dos polinômios utilizados para determinar uma função de resposta dependem em grande parte do delineamento experimental. O delineamento experimental também representa o espaço de interesse do pesquisador. Isto acontece porque o delineamento pode cobrir todo o espaço simplex se o interesse do experimentador está em todos os valores possíveis para x_i , isto é, $0 \leq x_i \leq 1$, para todo $i=1,2,\dots,q$, ou o delineamento pode cobrir apenas uma subporção ou pequeno sub-espaço no interior do simplex. Esta situação aparece na prática quando restrições adicionais (limites superiores ou inferiores) são acrescentadas às proporções dos componentes da mistura ou então quando o experimentador está interessado apenas em um grupo de misturas.

5. ANÁLISE DOS DADOS DE UM EXPERIMENTO COM MISTURAS

Definido o planejamento, que pode ser simplex-lattice, simplex-centróide ou axial (simplex-lattice aumentado), o pesquisador poderá ajustar aos dados um modelo polinomial. Este modelo, como descrito no Capítulo 3, pode ser linear, quadrático, cúbico ou cúbico especial. A escolha de um modelo que descreva o comportamento dos dados depende do grau de explicação de cada modelo e também dos interesses do pesquisador.

O experimentador deve saber se seu maior objetivo ao ajustar um modelo é descrever uma superfície de resposta sobre o espaço fatorial simplex ou se é mais interessante determinar os efeitos de cada um dos componentes sobre a mistura total (medir seus efeitos). Na maior parte das vezes, os dois objetivos podem ser atingidos com a mesma análise.

A construção de modelos para misturas nada mais é que um caso particular do ajuste por mínimos quadrados, e utiliza os mesmos procedimentos que uma análise de regressão múltipla onde o intercepto é nulo. A significância estatística desses modelos pode ser avaliada através da análise de variância. Quando o número de parâmetros é igual ao número de ensaios distintos não se pode verificar a falta de ajuste. Nestes casos a análise de variância limita-se a dividir a variação total em torno da média em duas parcelas: a da regressão e dos resíduos.

5.1. ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS

As equações para expressar os parâmetros dos modelos polinomiais em termos de η_i , η_{ij} e η_{ijk} são obtidos resolvendo $\binom{q+m-1}{m}$ equações simultaneamente. Este número corresponde não somente ao número de parâmetros na equação polinomial $\{q,m\}$ mas também ao número de

pontos do delineamento e portanto ao número de respostas esperadas η_i , η_{ij} medidas nos pontos do $\{q,m\}$ simplex-lattice. Por exemplo, se no modelo de segunda ordem com três componentes

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (5.1)$$

substituímos:

$$\text{em } \eta_i: \quad x_i = 1 \quad x_j = 0 \quad \text{se } i, j = 1, 2, 3 \quad j \neq i$$

$$\text{em } \eta_{ij}: \quad x_i = \frac{1}{2} \quad x_j = \frac{1}{2} \quad x_k = 0 \quad \text{se } i < j \quad k \neq i, j$$

as $\binom{3+2-1}{2} = 6$ equações resultariam em

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \beta_1 & \eta_2 &= \beta_2 & \eta_3 &= \beta_3 \\ \eta_{12} &= \beta_1 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_2 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_{12} \left(\frac{1}{4} \right) \\ \eta_{13} &= \beta_1 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_3 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_{13} \left(\frac{1}{4} \right) \\ \eta_{23} &= \beta_2 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_3 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_{23} \left(\frac{1}{4} \right) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Resolvendo estas seis equações simultaneamente, o que só é possível se o número de equações for igual ao número de parâmetros desconhecidos, pode-se encontrar as seguintes expressões para os parâmetros:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \eta_1 & \beta_2 &= \eta_2 & \beta_3 &= \eta_3 \\ \beta_{12} &= 4\eta_{12} - 2\eta_1 - 2\eta_2 \\ \beta_{13} &= 4\eta_{13} - 2\eta_1 - 2\eta_3 \\ \beta_{23} &= 4\eta_{23} - 2\eta_2 - 2\eta_3 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Os parâmetros β_i representam as respostas dos componentes puros i e β_{ij} são os contrastes que comparam a resposta no ponto médio da margem que liga os vértices dos componentes i e j com as respostas nos vértices dos componentes i ou j . Então no polinômio de seis termos a soma $\beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3$ representa a mistura linear dos três componentes enquanto que os termos extras $\beta_{ij} x_i x_j$, $i < j$ representam medidas do desvio do plano da superfície de segundo grau resultante da não-aditividade da mistura dos componentes.

Pode-se estender este exemplo para o caso geral de q componentes e modelo de segunda ordem onde

$$\beta_i = \eta_i \quad \beta_{ij} = 4\eta_{ij} - 2\eta_i - 2\eta_j \quad (5.4)$$

e $i, j = 1, 2, \dots, q \quad i < j$.

Para modelos de ordem m mais alta as fórmulas podem ser obtidas da mesma maneira. Gorman e Hinman (1962) descreveram esta metodologia para casos onde $m > 2$ de uma maneira similar.

Visto que os parâmetros de um polinômio são expressos como simples funções da resposta esperada nos pontos do simplex-lattice $\{q,m\}$ então pode-se obter as estimativas dos parâmetros utilizando as respostas do experimento.

Observando a resposta η de um experimento consistindo de N observações é natural assumir que o valor observado no i -ésimo ensaio, denotado por y_u , ($u=1,2,\dots,N$) varia ao redor da média de η_u com uma variância comum σ^2 para todo $u=1,2,\dots,N$. O valor observado contém um erro experimental ε_u . Então, para $1 \leq u \leq N$, tem-se

$$y_u = \eta_u + \varepsilon_u \quad (5.5)$$

Assume-se que os erros ε_u são independentes e identicamente distribuídos com média zero e variância σ^2 e então o valor esperado para a resposta será

$$\eta_u = E(y) = \bar{Y}_u \quad (5.6)$$

para todo $u=1,2,\dots,N$.

As soluções obtidas através resolução das equações normais pelo método dos mínimos quadrados são:

$$\begin{aligned} b_i &= \bar{Y}_i \\ b_{ij} &= 4\bar{Y}_{ij} - 2\bar{Y}_i - 2\bar{Y}_j \end{aligned} \quad (5.7)$$

onde $i,j=1,2,\dots,q$ $i < j$.

As propriedades das estimativas dependem da distribuição de probabilidade dos erros ε_u , $1 < u < N$. Assume-se que os erros ε_u são independentes e identicamente distribuídos com média zero e variância σ^2 , então as médias e variâncias da distribuição das estimativas dos parâmetros sobre as informações coletadas sobre os pontos do simplex-lattice são:

$$E(b_i) = E(\bar{y}_i) = \beta_i \quad (5.8)$$

$$\text{var}(b_i) = \text{var}(\bar{y}_i) = \frac{\sigma^2}{r_i} \quad (5.9)$$

$$E(b_{ij}) = E[4\bar{y}_i - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j)] = \beta_{ij} \quad (5.10)$$

$$\text{var}(b_{ij}) = \text{var}[4\bar{y}_i - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j)] = \frac{16\sigma^2}{r_{ij}} + \frac{4\sigma^2}{r_i} + \frac{4\sigma^2}{r_j} \quad (5.11)$$

E também:

$$\begin{aligned} \text{cov}(b_i, b_j) &= E[\bar{y}_i(\bar{y}_j)] - E(\bar{y}_i)E(\bar{y}_j) = 0, \quad i \neq j \\ \text{cov}(b_i, b_{ij}) &= E[\bar{y}_i(4\bar{y}_{ij} - 2\bar{y}_i - 2\bar{y}_j)] - E(\bar{y}_i)E(4\bar{y}_{ij} - 2\bar{y}_i - 2\bar{y}_j) = \\ &= -2E(\bar{y}_i^2) + 2E(\bar{y}_i)^2 = \frac{-2\sigma^2}{r_i}, \quad i \neq j \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\text{cov}(b_{ij}, b_{ik}) = \frac{4\sigma^2}{r_i}, \quad j \neq k$$

Além disso, se os erros assumirem distribuição normal, isto é, $\varepsilon_u \sim N(0, \sigma^2)$ e um igual número de repetições $r_i = r_{ij} = r$ for coletado em cada ponto do delineamento então $b_i \sim N(\beta_i, \sigma^2/r)$ e $b_{ij} \sim N(\beta_{ij}, 24\sigma^2/r)$, onde \sim denota “tem distribuição”.

Desde que as estimativas b_i e b_{ij} são funções lineares de variáveis aleatórias (y_i e y_{ij}) são, portanto, variáveis aleatórias. A estimativa $\hat{y}(x)$ é também uma função aleatória. Quando as estimativas são não viciadas, este é o caso em que o modelo ajustado é do mesmo grau para os x que a superfície de resposta, então a esperança de $\hat{y}(x)$, $E[\hat{y}(x)] = \eta$.

A variância para $\hat{y}(x)$ pode ser escrita como função das variâncias de \bar{y}_i e \bar{y}_{ij} . Escrevendo como função de \bar{y}_i e \bar{y}_{ij} obtém-se:

$$\text{var}[\hat{y}(x)] = \frac{\sigma^2}{r} \left\{ \sum_{i=1}^q a_i^2 + \sum_{i < j}^q a_{ij}^2 \right\} \quad (5.13)$$

onde $a_i = x_i(2x_i - 1)$ e $a_{ij} = 4x_i x_j$ $i, j = 1, 2, \dots, q$ $i < j$

5.2. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Sendo que o polinômio $\{q, m\}$ foi ajustado para os dados coletados nos pontos de um simplex-lattice $\{q, m\}$, o número de termos do modelo deve ser igual ao número de diferentes misturas, o que é definido pelo delineamento. Este número é $\binom{q+m-1}{m}$. Então a variabilidade das observações explicada pelo modelo ajustado e que é chamada de soma de quadrados da regressão ou soma de quadrados devido ao ajuste do modelo é a mesma que a soma de quadrados das misturas (SQReg).

A variabilidade entre as repetições das observações dentro das misturas não é explicada pelas diferenças entre as misturas (nem pelo modelo ajustado) e isso se refere à variação residual.

A tabela da análise de variância para um simplex-lattice é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Análise de Variância para um simplex-lattice

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Regressão(Modelo)	p-1	$SQ_{Reg} = \sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y})^2$	$\frac{SQ_{Reg}}{p-1}$	$\frac{QM_{Reg}}{QM_{Res}}$
Resíduo	N-p	$SQ_{Res} = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2$	$\frac{SQ_{Res}}{n-p}$	
Total	N-1	$SQ_{Tot} = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2$		

onde p = número de diferentes misturas = número de termos do modelo

N = número de observações

\hat{y}_u = valor estimado para y_u

\bar{y} = média geral

O valor de F calculado deve ser comparado com o valor de F tabelado com (p-1) graus de liberdade para o numerador e (N-p) graus de liberdade para o denominador.

O teste para regressão (modelo) pode ser obtido para vários modelos, isto é, testa-se cada modelo (linear, quadrático, cúbico, cúbico especial) separadamente. Para decidir quais dos modelos fornecem um melhor ajuste dos dados, usualmente comparam-se os modelos de uma maneira hierárquica. Por exemplo, primeiramente um modelo linear é ajustado aos dados. Depois, adicionando-se alguns termos quadráticos, ajusta-se um modelo com mais parâmetros. Testa-se a significância deles através do teste F. Além dos termos quadráticos pode-se adicionar os parâmetros dos modelos cúbico e cúbico especial, e novamente avalia-se a significância do modelo obtendo-se a estrutura da análise da Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Estrutura de análise de variância para a pesquisa do modelo adequado

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F
Linear	p-1	QMLin	$\frac{QMLin}{QMRes}$
Quadrático	p-1	QMQuad	$\frac{QMQuad}{QMRes}$
Cúbico Esp.	p-1	QMCubEs	$\frac{QMCubEsp}{QMRes}$
Cúbico	p-1	QMCub	$\frac{QMCub}{QMRes}$
Resíduo	N-p	QMRes	
Total	N-1		

Quando um polinômio canônico é usado para ajustar um modelo de superfície de resposta, bem como fornecer as melhores combinações dos componentes, é comum o modelo final incluir todos os termos até o mais alto grau. Geralmente a forma final de um polinômio que contém q termos é

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \dots \quad (5.14)$$

Ao escolher o grau do polinômio final podem ser feitos testes de hipótese para grupos de parâmetros do modelo polinomial. Um grupo pode consistir em um parâmetro somente, mas, frequentemente, o grupo envolve mais de um parâmetro. Por exemplo, para um polinômio quadrático com três componentes, o modelo é:

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (5.15)$$

Inicialmente escolhemos testar a hipótese H_0 que consiste em:

$$H_0: \text{A resposta não depende dos componentes da mistura.}$$

e a hipótese alternativa é:

$$H_1: \text{A resposta depende dos componentes da mistura.}$$

Quando a hipótese nula é verdadeira, todos os coeficientes lineares β_1 , β_2 e β_3 são iguais a algum valor constante (β) e os outros termos do modelo da Equação (5.15) são nulos, então

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta \text{ e } \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0 \quad (5.16)$$

e a Equação (5.15) é melhor escrita como

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 = \beta \quad (5.17)$$

De acordo com a Equação (5.17) a superfície sobre o triângulo tem uma altura

constante, β , como pode ser visto na Figura 5.1.

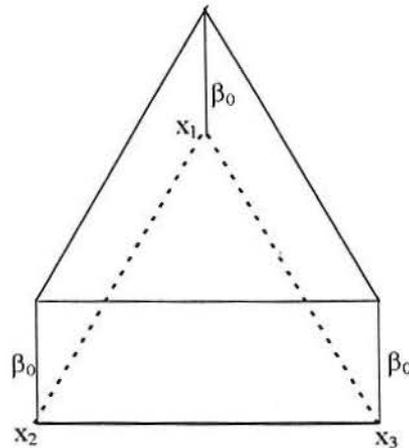


Figura 5.1: Superfície de resposta especificada pela hipótese

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta \text{ e } \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

Quando a hipótese nula é rejeitada não fica claro se a superfície é ou não uma superfície plana. Ela pode ser uma superfície plana inclinada ou a superfície pode ser curva. Se a superfície é plana inclinada, então a hipótese nula é rejeitada em favor de $H_1: \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$ e $\beta_1 \neq \beta_2 = \beta_3$ ou $\beta_1 = \beta_2 \neq \beta_3$ ou $\beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3$. Se a superfície possui curvatura a hipótese nula é rejeitada em favor de $H_1: \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} \neq 0$ e $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$ ou $\beta_1 = \beta_2 \neq \beta_3$ ou $\beta_1 \neq \beta_2 = \beta_3$ ou $\beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3$.

Se for constatada a significância dos coeficientes β_{ij} então eles devem ser testados separadamente, isto é, deve ser feito o teste $H_0: \beta_{ij} = 0$ onde $i, j = 1, 2, \dots, q$ através do teste t . Entretanto não se pode realizar testes similares para os coeficientes β_i , para $i = 1, 2, \dots, q$.

Pode-se analisar os valores dos coeficientes β_i , $i = 1, 2, \dots, q$ do polinômio através das estimativas dos seus erros padrões. O valor do erro padrão é uma indicação da variabilidade do coeficiente. Quando o valor do coeficiente é aproximadamente nulo e seu erro padrão é grande não se pode confiar neste resultado, e ele deve ser retirado do modelo. Desta maneira o polinômio final para ajustar uma superfície de resposta aos dados pode ser simplificada e pode-se entender melhor o comportamento dos dados.

5.3. ADEQUABILIDADE DO MODELO AJUSTADO

É necessário examinar cada modelo ajustado para ter certeza de que fornece uma boa aproximação do real comportamento dos dados e também para verificar se alguma das

suposições da análise de variância estão sendo violadas. Se o modelo escolhido não fornece um bom ajuste aos dados, a superfície de resposta ajustada pode estar fornecendo estimativas falhas. Para cada modelo testado devem ser levados em conta alguns aspectos, como:

5.3.1. Coeficiente de Determinação:

O coeficiente de determinação (R^2) é um valor interpretado como a proporção da variabilidade da média da variável dependente que é explicada pelo modelo.

5.3.2. Falta de ajuste (lack of fit):

Se alguns ensaios são repetidos, então pode-se calcular a estimativa da variabilidade do erro baseada somente na variabilidade entre repetições da mesma mistura. Esta variabilidade fornece uma boa indicação da confiabilidade das medidas, independentemente do modelo que está sendo ajustado aos dados, visto que é baseada na mesma combinação de fatores (mistura, neste caso). Após ajustar o modelo pode-se testar a variabilidade residual contra a estimativa do erro puro. Se este teste é estatisticamente significativo, isto é, se a variabilidade residual é significativamente maior que a variabilidade do erro puro, então conclui-se que existem diferenças grandes entre valores para a mesma mistura que não podem ser explicados pelo modelo que está sendo testado. Então pode existir uma falta de ajuste (lack of fit) para o modelo. Neste caso tenta-se um modelo mais complexo, talvez apenas adicionando-se termos individuais de maior ordem, por exemplo incluir apenas $\beta_{12}x_1x_3$ no modelo linear.

O procedimento do teste para falta de ajuste particiona a soma de quadrados residual em dois componentes: soma de quadrados do erro puro (SQ_{EP}) e soma de quadrados devida à falta de ajuste (SQ_{FAj}).

Suponha que se tem um modelo com p parâmetros e que existam n_i observações para a resposta no i -ésimo nível do fator x_i , $i=1,2,\dots,m$. Se y_{ij} denota a j -ésima observação para a resposta quando $x=x_i$, $i=1,2,\dots,m$ e $j=1,2,\dots,n_i$. Então tem-se um total de $N = \sum_{i=1}^m n_i$ observações.

A Tabela 5.3 apresenta o teste estatístico para verificar a falta de ajuste.

Tabela 5.3 - Análise de variância possibilitando o teste da falta de ajuste do modelo

Causa de Variação	GL	Soma de Quadrados	F
Regressão	p-1	$SQ_{Reg} = \sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y})^2$	$F = \frac{SQ_{Reg}/p-1}{SQ_{Res}/N-p}$
Resíduo	N-p	$SQ_{Res} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	
Falta de Ajuste	m-p	$SQ_{FAj} = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$	$F = \frac{SQ_{FAj}/m-p}{SQ_{EP}/N-m}$
Erro Puro	N-m	$SQ_{EP} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	
Total	N-1	SQ_{Total}	

O valor calculado para o teste F para falta de ajuste deve ser comparado com o valor tabelado para uma distribuição F com m-p e N-m graus de liberdade para o numerador e denominador, respectivamente.

5.3.3. Análise de resíduos:

É um conjunto de métodos para verificar diferenças entre os valores preditos (estimados) e os observados e assim examinar a adequabilidade das predições feitas pelo modelo, a necessidade de transformações nas variáveis do modelo e a existência de valores discrepantes (outliers) entre as observações.

Os resíduos são obtidos calculando-se as diferenças entre os valores observados para as variáveis respostas e os valores preditos para as respostas dados pelo modelo ajustado no u-ésimo ensaio, isto é $e_u = y_u - \hat{y}_u$, $u=1,2,\dots,N$. Para obter o valor da Soma de Quadrados dos Resíduos já foram utilizados os resíduos, porém é também necessário que cada resíduo seja analisado individualmente como uma maneira de detectar a não-adequabilidade do modelo. Isto acontece porque os “tamanhos” dos resíduos podem ser grandes para os fatores que não são descritos pelo modelo proposto assim como por não utilizarem as forças dos componentes importantes para o grau correto do modelo ajustado.

Os modelos utilizados na análise das respostas da variável dependente exigem que certas suposições sobre a distribuição dos valores dos resíduos estejam satisfeitas. Estas suposições

podem ser resumidas em normalidade, linearidade, homoscedasticidade e independência dos resíduos.

A suposição de normalidade pode ser verificada através do gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Se os resíduos estiverem localizados próximos a uma reta, então a suposição de normalidade estará satisfeita. Quando o gráfico indicar problemas com a suposição de normalidade, transformações na variável resposta constitui uma medida remediadora.

O gráfico dos resíduos contra os valores estimados deve apresentar uma distribuição aleatória sugerindo que a variância das observações originais é constante para todos os valores de y . Se a variância da resposta depender dos valores de y , este gráfico pode exibir a “forma de funil”, o que indica a necessidade de transformações nos dados da resposta.

O gráfico dos resíduos contra os valores de x_i e suas combinações são outras técnicas bastante úteis para testar o modelo utilizado. Comportamentos não aleatórios nestes gráficos podem indicar que o modelo não está sendo adequado para ajustar os dados. Nestes casos transformações nos dados podem estabilizar esta situação.

Uma inspeção geral nos valores e sinais dos resíduos deve ser feita, através de um diagrama de pontos. Se a suposição de que os resíduos são independentes e identicamente distribuídos com distribuição normal $(0, \sigma^2)$ os pontos do gráfico devem ter a aparência de uma amostra normal centrada em zero. Obviamente, quando o número de resíduos não é suficientemente grande, é difícil visualizar alguma tendência através da observação dos pontos.

Reescalando os resíduos de acordo com algum critério é outra maneira para detectar valores discrepantes. Estes resíduos escalonados podem apresentar de maneira mais clara algumas informações a respeito dos dados. Uma maneira é padronizar os resíduos que é dividir cada resíduo pelo desvio padrão médio, ou seja, $d_i = e_i / \hat{\sigma}$ para $i=1,2,\dots,N$ onde geralmente utiliza-se $\hat{\sigma} = \sqrt{QM_{Res}}$. Os resíduos padronizados tem média zero e variância unitária e, conseqüentemente, são bastante úteis para localizar valores ‘outliers’. Observações fora do intervalo $-3 \leq d_i \leq 3$ podem ser observações não usuais e devem ser analisadas. Elas podem representar um erro de medida ou digitação dos dados como também podem significar que o modelo ajustado é uma aproximação falha sobre a verdadeira forma da superfície de resposta naquele ponto.

Outra maneira de escalonar os resíduos é criando resíduos studentizados. A transformação consiste em dividir cada resíduo pelo seu desvio em $r_i = \frac{e_i}{\hat{\sigma} \sqrt{1 - h_{ii}}}$ para

$i=1,2,\dots,N$, $\hat{\sigma} = \sqrt{QM_{Res}}$ e h_{ii} é o valor da alavanca no ponto i (*Ver Estatísticas de Diagnóstico*).

Em muitas situações a variância dos resíduos estabiliza, principalmente para um grande número de dados e, nestes casos podem existir diferenças muito pequenas entre resíduos padronizados e studentizados, ambos fornecendo o mesmo tipo de informação. Entretanto devido a um ponto com grande resíduo e grande alavanca ser um ponto de influência no ajuste de uma equação por mínimos quadrados, o estudo dos resíduos studentizados é mais recomendado.

5.3.4. Estatísticas de diagnóstico:

Algumas vezes um pequeno conjunto de dados pode criar influências desproporcionais no modelo de regressão ajustado. Isto significa que os parâmetros estimados ou previsões podem estar sendo mais influenciados por um conjunto pequeno de dados do que da maioria dos valores. É necessário identificar estes pontos de influência no modelo e entender seus comportamentos.

A distância de Cook (D_i) é uma medida que indica a influência de cada observação de uma maneira geral. Ela é uma medida da distância quadrada entre a estimativa de mínimos quadrados b baseada em todos os N pontos e a estimativa $b_{(i)}$ obtida deletando o i -ésimo ponto. A medida da distância pode ser expressa na forma geral

$$D_i(M, c) = \frac{(b_{(i)} - b)' M (b_{(i)} - b)}{c} \quad (5.18)$$

onde $i=1,2,\dots,N$. Os valores usuais para M e c são $M=X'X$ e $c=pSQ_{Erro}$.

Os casos onde o valor de D_i é grande é provável que a observação apresente algum problema na estimação dos coeficientes β_i . O valor de D_i pode ser comparado com o valor tabelado de F com p e $N-p$ graus de liberdade para o numerador e para o denominador, mesmo não sendo uma variável aleatória, mas por apresentar uma certa similaridade com um elipsóide de confiança da teoria normal.

A disposição dos pontos sobre o eixo x é importante para determinar as propriedades do modelo. A Alavancagem "leverage" (h_{ii}) é calculada para cada observação levando em conta a variabilidade dos resíduos. A matriz $\hat{H}=X(X'X)^{-1}X'$ é uma ferramenta útil para detectar observações influentes. H determina as variâncias e covariâncias de \hat{y} e e , porque $Var(\hat{y})=\sigma^2H$ e $Var(e)=\sigma^2(1-H)$. Os elementos h_{ii} de H podem ser interpretados como o total da alavanca exercida por y_j em y_i . Então uma inspeção nos elementos de H pode revelar pontos que são

influentes devido a sua localização no espaço x . Atenção especial é dada aos elementos da diagonal. Como a soma dos elementos da diagonal $\sum_{i=1}^N h_{ii} = \text{rank}(H) = \text{rank}(X) = p$, o valor médio dos elementos da diagonal da matriz H é p/N . Então se o valor de h_{ii} for maior que $2p/N$, a observação i é um ponto de alta alavanca, isto é, de grande influência. Pode-se identificar os valores “outliers” analisando os valores da alavancagem.

6. VARIAÇÕES DO PROBLEMA ORIGINAL

Existem muitas variações do problema original de misturas. Uma destas variações é a adição de restrições (limites superior e inferior) em algumas das proporções dos componentes. Estas restrições ocorrem porque o problema pode exigir que pelo menos uma quantidade mínima de determinado ingrediente esteja presente na mistura, ou então, que para um ingrediente a proporção não exceda um limite máximo. Em alguns experimentos com misturas existem variáveis do processo z_1, z_2, \dots, z_p além dos componentes da mistura. Por exemplo, podem ser variáveis do processo a temperatura ambiente e a umidade do ar. Incluir variáveis do processo em experimentos com misturas usualmente envolve construir delineamentos que utilizem diferentes níveis das variáveis do processo através de um delineamento fatorial em combinação com as variáveis (fatores) da mistura. Finalmente, em algumas ocasiões o experimentador pode estar interessado não somente na formulação da mistura mas também na quantidade da mistura que é aplicada nas unidades experimentais.

6.1. MÚLTIPLAS RESTRIÇÕES NAS PROPORÇÕES DOS COMPONENTES

O enfoque mais comum em experimentos com misturas é explorar toda a região simplex. Os delineamentos simplex-lattice e simplex-centróide são úteis para ajustar modelos de superfícies de resposta sobre estas regiões. Estes planejamentos exigem pontos nos vértices, que são as misturas puras. Na prática, estes pontos podem não ser válidos, isto é, misturas puras podem não ser possíveis. Por exemplo, suponhamos que nosso interesse está no efeito de um aditivo alimentar no gosto de um suco de frutas. O ingrediente adicional pode variar somente dentro de limites muito pequenos, não ultrapassando uma porcentagem da mistura.

Em muitos experimentos com misturas estes tipos de restrições tem a forma de limites

mínimo e/ou máximo nas proporções dos componentes, o que nos impede de explorar toda a região simplex. Neste caso trabalha-se com uma sub-região do espaço simplex, formada de acordo com as restrições de cada um dos componentes.

Limitar a experimentação para alguma sub-região do simplex implica em um decréscimo no custo e no tempo da experimentação, assim como também implica numa maior precisão do modelo estimado.

Para descrever a forma de uma superfície de resposta sobre uma sub-região simplex na forma de alguma equação polinomial, o modelo a ser escrito pode ser qualquer um desde que atenda às restrições dos componentes, ou um que introduza componentes artificiais chamados de pseudocomponentes (componentes falsos) que são gerados a partir dos componentes originais. Os pseudocomponentes são combinações (ou funções escalares) dos componentes originais (reais) e a razão para introduzi-los é que na maioria das vezes a construção do delineamento e o ajuste do modelo são mais simples quando utilizados os pseudocomponentes ao invés dos componentes originais.

Deve-se ter cuidado com os pseudocomponentes no que diz respeito a não esquecer que eles são 'pseudo' (falsos) e queremos fazer inferências sobre os componentes que realmente atuam no processo. Uma transformação inversa dos pseudocomponentes para os originais deve ser feita, de modo que se possa fazer inferências sobre o sistema original.

Em muitos experimentos com misturas existem restrições nas proporções dos componentes. Elas podem ser superiores e/ou inferiores da forma $a_i \leq x_i \leq b_i$, $i=1,2,\dots,q$ onde a_i é o limite inferior para a proporção do componente i e b_i é o limite superior, ou seja, a proporção máxima que o componente i pode assumir na mistura. A forma geral das proporções dos componentes é

$$\begin{aligned}x_1+x_2+\dots+x_q &= 1 \\ a_i &\leq x_i \leq b_i\end{aligned}\tag{6.1}$$

onde $a_i \geq 0$ e $b_i \leq 1$ para $i=1,2,\dots,q$.

O efeito das restrições superiores e inferiores da Equação (6.1) é que o limite da possível região fica restrita a uma sub-região do espaço simplex. Por este motivo, planejamentos experimentais problemas de misturas com restrição devem ser limitados a sub-região possível do simplex. Neste capítulo serão apresentados delineamentos e técnicas de análise para os casos de misturas com espaço restrito.

6.1.1. Limites Mínimos para as Proporções dos Componentes

Neste item será considerado o caso onde apenas limites inferiores são impostos à Equação (6.1) e então o problema de mistura restrita pode ser expresso como:

$$\begin{aligned}x_1+x_2+\dots+x_q &= 1 \\ a_i &\leq x_i \leq 1\end{aligned}\quad (6.2)$$

para $i=1,2,\dots,q$, onde alguns dos a_i podem ser iguais a zero.

Para ilustrar o efeito de limites inferiores nas proporções dos componentes, considere um exemplo com três componentes

$$a_1 \leq x_1 \quad a_2 \leq x_2 \quad \text{e} \quad a_3 \leq x_3$$

A Figura 6.1 mostra a possível região depois das restrições serem impostas. Nota-se que a inclusão de limites inferiores em uma mistura não altera a forma do espaço ou região de interesse, ele ainda é um simplex. Se apenas limites inferiores são impostos para as proporções dos componentes da mistura, a região característica para o experimento continua sendo um simplex, porém menor e inscrito dentro da região original. Se os limites para todos os componentes forem iguais ($a_1=a_2=a_3=\dots=a_q$), o centróide do simplex original é o também o centróide do simplex menor inserido no simplex original.

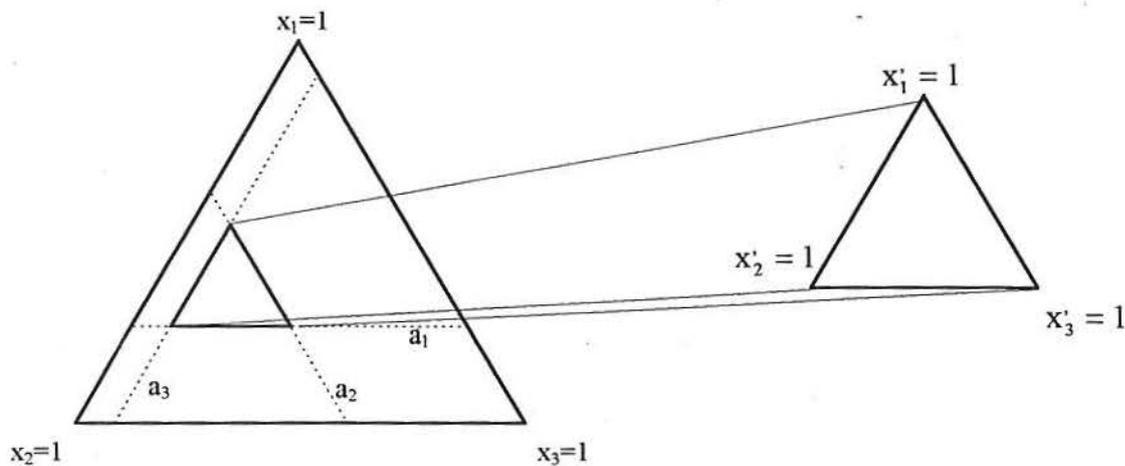


Figura 6.1: Possível espaço de mistura para três componentes com limites inferiores.

Como a sub-região é ainda um simplex, é razoável definir um novo conjunto de componentes que assumem valor de 0 a 1 sobre a região de restrição. Assim pode-se construir planejamentos e ajustar modelos facilmente sobre a sub-região simplex. A redefinição dos componentes são chamadas de pseudocomponentes. Os pseudocomponentes

x_i são definidos utilizando as seguintes transformações:

$$x_i' = \frac{x_i - a_i}{1 - L} \quad \text{onde } L = \sum_{i=1}^q a_i < 1 \quad (6.3)$$

A transformação de retorno aos componentes originais é:

$$x_i = a_i + (1 - L)x_i' \quad (6.4)$$

Uma vez que as misturas no sistema original são definidas para o conjunto de pseudocomponentes, o próximo passo é coletar informações para as respostas do planejamento, e então um modelo em termos dos pseudocomponentes, ou em termos dos componentes originais poderá ser obtido.

Por exemplo, suponha o caso onde $0.3 \leq x_1$, $0.4 \leq x_2$ e $0.1 \leq x_3$. Os pseudocomponentes são:

$$x_1' = \frac{x_1 - 0.3}{0.2} \quad x_2' = \frac{x_2 - 0.4}{0.2} \quad x_3' = \frac{x_3 - 0.1}{0.2}$$

porque $a_1=0.3$, $a_2=0.4$ e $a_3=0.1$, $L=0.3+0.4+0.1=0.8$ e $1-L=0.2$. O espaço fatorial em termos dos pseudocomponentes pode ser visto no lado direito da Tabela 6.1. A orientação do simplex para os pseudocomponentes é a mesma que a do simplex original, e a altura do simplex para os pseudocomponentes é $1-L$.

Construir um planejamento para os pseudocomponentes é fácil. Primeiramente selecionam-se os pontos para os x_i' que, depois, serão convertidos para os componentes originais utilizando a Eq. (6.4).

Para ilustrar, suponha que se decida utilizar um planejamento simplex-centróide para o exemplo anterior. A Tabela 6.1 apresenta os pontos do delineamento para os pseudocomponentes e para os componentes originais.

Os componentes originais vistos na Tabela 6.1 foram calculados utilizando a Equação 6.4. Têm-se:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0.3 + 0.2x_1' \\ x_2 &= 0.4 + 0.2x_2' \\ x_3 &= 0.1 + 0.2x_3' \end{aligned}$$

Para ilustrar, considere o ponto $x_1' = \frac{1}{2}$, $x_2' = \frac{1}{2}$ e $x_3' = 0$. Em termos dos componentes originais, este ponto fornece

$$\begin{aligned} x_1 &= 0.3 + 0.2(\frac{1}{2}) = 0.4 \\ x_2 &= 0.4 + 0.2(\frac{1}{2}) = 0.5 \\ x_3 &= 0.1 + 0.2(\frac{1}{2}) = 0.1 \end{aligned}$$

como mostrado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Planejamento simplex-centróide em termos dos pseudocomponentes e dos componentes originais

<i>Pseudocomponentes</i>			<i>Componentes Originais</i>		
x_1'	x_2'	x_3'	x_1	x_2	x_3
1	0	0	0.5	0.4	0.1
0	1	0	0.3	0.6	0.1
0	0	1	0.3	0.4	0.3
1/2	1/2	0	0.4	0.5	0.1
1/2	0	1/2	0.4	0.4	0.2
0	1/2	1/2	0.3	0.5	0.2
1/3	1/3	1/3	0.3667	0.4667	0.1666

Indica-se a utilização dos pseudocomponentes para ajustar modelos para misturas. A razão para isto é que planejamentos para regiões restritas geralmente apresentam altos níveis de multicolinearidade o que pode provocar impacto sobre as estimativas por mínimos quadrados para os coeficientes de regressão. Em geral, um modelo de misturas utilizando pseudocomponentes apresenta níveis baixos de multicolinearidade.

As interpretações dos parâmetros para os modelos com pseudocomponentes são as mesmas que as interpretações de parâmetros nos modelos ajustados quando são utilizados os componentes originais. Gráficos de contornos para as estimativas das respostas podem ser obtidos com os pseudocomponentes da mesma maneira.

6.1.2. Limites Máximos para as Proporções dos Componentes

Quando um ou mais componentes têm restrições quanto aos limites máximos das proporções, uma simples modificação no delineamento simplex-lattice consiste em substituir as combinações dos componentes em que há restrição por misturas formadas de combinações dos outros componentes (aqueles em que não há restrições). Entretanto a presença de restrições quanto às máximas proporções podem levar a região experimental a não ser um simplex. Em alguns casos, como por exemplo a mistura de três componentes $x_1 \leq 0.4$ $x_2 \leq 0.5$ e $x_3 \leq 0.3$, vista na Figura 6.2 a região pode ser um simplex invertido. Em outros casos, como na mistura de $x_1 \leq 0.7$ $x_2 \leq 0.5$ e $x_3 \leq 0.8$ a região não é um simplex (Figura 6.3).

Nos casos em que a região experimental não é um simplex, planejamentos computacionais, geralmente baseados no critério D-ótimo, são alternativas válidas.

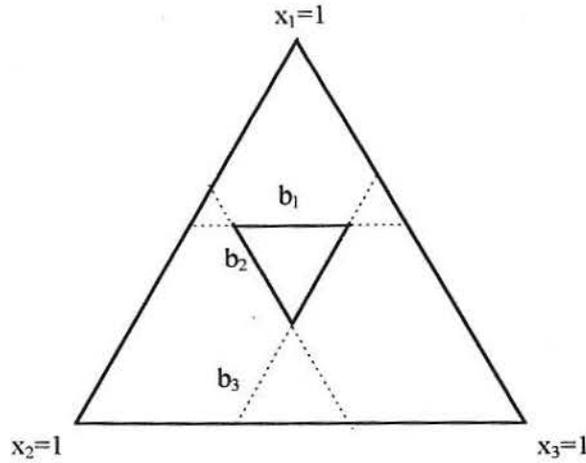


Figura 6.2: Espaço experimental para a mistura de três componentes quando a região experimental é um simplex invertido

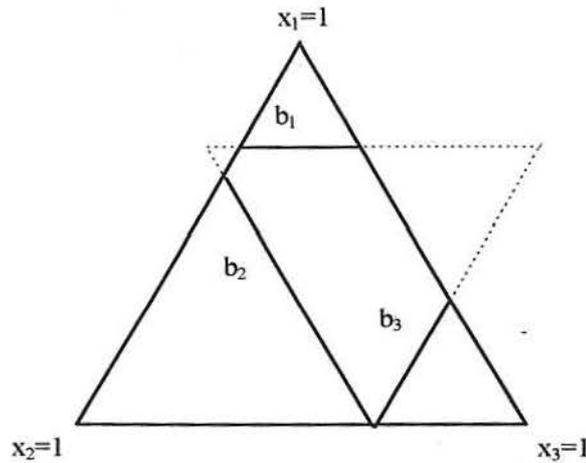


Figura 6.3: Espaço experimental para a mistura de três componentes quando a região experimental não é um simplex

Em geral, quando restrições quanto às proporções máximas dos componentes são impostas, a possível região experimental é um simplex invertido que situa-se dentro do simplex original ou sem restrições, se e somente se

$$\sum_{i=1}^q b_i - b_{\min} \leq 1 \quad (6.5)$$

onde b_{\min} é a menor das restrições b_i .

Por exemplo, para a situação da Figura 6.2, tem-se $\sum_{i=1}^3 b_i = 0.4 + 0.5 + 0.3 = 1.2$ e

$b_{\min}=0.3$, então $\sum_{i=1}^3 b_i - b_{\min} = 1.2 - 0.3 = 0.9 < 1$ e a região possível é um simplex invertido.

Para a Figura 6.3 tem-se $\sum_{i=1}^3 b_i = 0.7 + 0.5 + 0.8 = 2.0$ e $b_{\min}=0.5$, então

$\sum_{i=1}^3 b_i - b_{\min} = 2.0 - 0.5 = 1.5 > 1$ e a região restrita não é um simplex.

Quando duas ou mais das proporções dos componentes tiverem restrições quanto ao seu máximo sugere-se que sejam definidos U-pseudocomponentes (pseudocomponentes limitados superiormente):

$$u_i = \frac{b_i - x_i}{\sum_{i=1}^q b_i - 1}, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{onde } \sum_{i=1}^q b_i > 1 \quad (6.6)$$

Quando a região dos pseudocomponentes é um simplex invertido deve-se ter cuidado quanto à interpretação dos coeficientes do modelo ajustado quando são feitas inferências sobre a superfície de resposta para os componentes originais.

A transformação para os componentes originais é

$$x_i = b_i - \left(\sum_{i=1}^q b_i - 1 \right) u_i \quad (6.7)$$

6.1.3. Limites Máximos e Mínimos para as Proporções dos Componentes

Os pseudocomponentes foram introduzidos com o propósito de facilitar o planejamento de misturas quando existem restrições e queremos modelar uma superfície no interior do simplex. Agora discutiremos a estimação dos coeficientes de um modelo no caso de existirem restrições superiores e inferiores nas proporções dos componentes. Na prática estas situações existem quando em uma mistura necessita-se de pelo menos a_i mas não mais que b_i , para o componente i . Restrições similares podem ser impostas aos outros componentes. Nestes casos a região experimental não é mais um simplex.

Em um experimento com q componentes, as múltiplas restrições podem ser escritas como

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1 \quad (6.8)$$

onde $i=1,2,3,\dots,q$.

Para ilustrar, suponha que a formulação de um xampu é composta de três substâncias: x_1 , x_2 e x_3 . Juntas, estas três substâncias correspondem a 50% da mistura. Os outros 50% são água, perfume e corantes. A resposta de interesse é a altura da espuma formada do xampu. Temos, então:

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + x_3 &= 0.5 \\ 0.20 \leq x_1 \leq 0.30 & \quad 0.07 \leq x_2 \leq 0.10 & \quad 0.13 \leq x_3 \leq 0.20 \end{aligned}$$

A Figura 6.4 mostra a possível região para este experimento. Para a construção deste gráfico foi utilizada a relação $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, então os limites superiores e inferiores foram obtidos dividindo-se os originais por 0.5. Observe que a região não é um simplex, portanto os planejamentos padrões para misturas, como simplex-lattice, simplex-centróide e planejamentos axiais não podem ser utilizados.

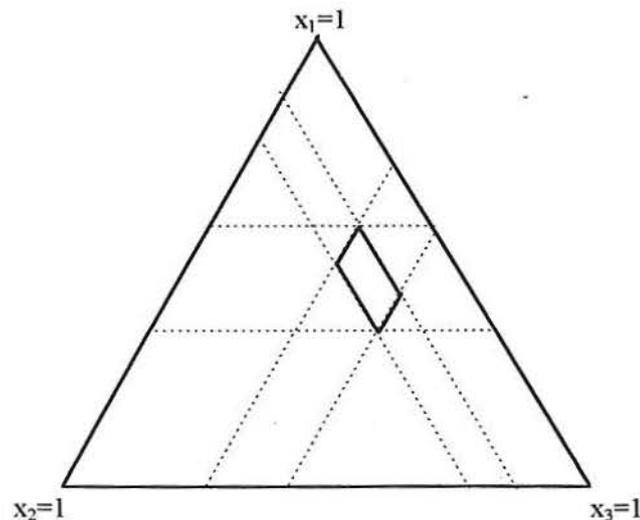


Figura 6.4: Possível região experimental para o experimento com o xampu

Quando apenas um ou dois componentes tem restrições em suas proporções não é difícil de estabelecer o espaço fatorial resultante. Entretanto, se muitos ou todos componentes tem restrições então o espaço resultante tem a forma de um hiperpoliedro (poliedro convexo), cuja forma é consideravelmente mais complicada que um simplex.

Alguns tipos de geradores computacionais de planejamentos podem ser utilizados no experimento quando existem estas restrições.

Na seqüência serão discutidos alguns critérios para construir estes planejamentos.

6.2. PLANEJAMENTOS PARA EXPERIMENTOS COM MISTURAS COM MÚLTIPLAS RESTRIÇÕES NAS PROPORÇÕES DOS COMPONENTES

Quando há necessidade de utilizar um planejamento para experimentos com misturas em regiões de restrições ou sub-regiões simplex deve-se optar por delineamentos particulares, que selecionem os pontos experimentais de maneira a obter maior aproveitamento da região. Normalmente utilizam-se os vértices e mais alguns pontos no interior da sub-região.

Existe uma variedade de algoritmos para determinar as coordenadas dos vértices de uma região de restrições. Estes incluem o algoritmo de vértices extremos proposto por McLean e Anderson (1966), o algoritmo XVERT de Snee e Marquardt (1974), sua modificação conhecida por XVERT1 proposta por Nigman et al. (1983) e o algoritmo descrito por Cornell (1981) baseado nos U-pseudocomponentes. As coordenadas dos outros possíveis pontos podem ser expressadas como combinações lineares das coordenadas dos vértices extremos. Piepel (1988) apresenta o algoritmo COVAEV para localizar os centros dos pontos das bordas e todos os outros centróides.

Neste capítulo serão abordados alguns algoritmos utilizados nestes casos.

6.2.1. Planejamento de Vértices Extremos

Um procedimento para conduzir experimentos com misturas quando vários componentes (fatores) tem restrições é o delineamento de vértices extremos. A seleção dos vértices e de vários centróides do hiper-poliedro resultante da região produzida pelas restrições é um método para determinar uma única combinação de tratamentos, ou seja, o conjunto de misturas do planejamento.

Os vértices extremos da região produzida pelas restrições são formados pela combinações das restrições superiores e inferiores nas proporções dos componentes. Em uma mistura de três componentes ($q=3$) existem quatro vértices extremos. Para quatro componentes ($q=4$) são oito vértices extremos. McLean e Anderson (1966) propuseram a

utilização destes pontos como a base do planejamento, juntamente com um conjunto de centróides ou pontos que estão no centro das bordas, faces e assim por diante, incluindo o centróide geral da região.

O planejamento de vértices extremos introduz um delineamento onde cada fator tem restrições nas proporções e cobre os extremos do espaço fatorial. Assume-se que situações como $\sum_{i=1}^q a_i \geq 1$ e $\sum_{i=1}^q b_i \leq 1$ não ocorrem. No caso onde $a_i = b_i$ para o i -ésimo componente, a dimensão do espaço fatorial é reduzida em 1 e os componentes restantes devem somar $(1 - a_i)$, o que indica que o problema do planejamento é essencialmente o mesmo, portanto vamos assumir que $a_i \neq b_i$ para qualquer $i=1, \dots, q$.

O conjunto de restrições para os componentes individualmente descrevem um hiper-poliedro com $(q-1)$ dimensões. Os vértices e centróides desta figura descrevem uma única combinação de pontos (o planejamento do experimento) que será utilizado para estimar a superfície de resposta. Assume-se que estes pontos formam um número suficiente e de localização adequada de pontos no planejamento para permitir a estimação de todos os parâmetros do polinômio que é utilizado para aproximar uma superfície de resposta.

No caso de um modelo quadrático $y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j$ um mínimo de $\frac{1}{2}q(q+1)$

pontos são necessários. Ensaio adicionais podem ser exigidos se uma estimativa do erro for requerida ou se quisermos testar a falta de ajuste do modelo. No caso de pontos adicionais, pode-se utilizar os pontos centrais das bordas do hiper-poliedro ou repetir alguns dos pontos já existentes.

Os vértices do delineamento podem ser obtidos utilizando as seguintes regras:

1. Listar todas as possíveis combinações (como em um fatorial 2^k) das proporções dos $q-1$ fatores usando os níveis a_i e b_i para todos os fatores exceto um e este é deixado em branco. Este procedimento produz 2^{q-1} pontos. Com três componentes (fatores), por exemplo existem três limites inferiores nas proporções: $a_1 a_2$ e a_3 e três limites superiores: $b_1 b_2$ e b_3 . As combinações de dois níveis são: $a_1 a_2 _$, $a_1 b_2 _$, $b_1 a_2 _$, $b_1 b_2 _$ onde as proporções correspondentes ao componente três estão em branco. O processo é repetido q vezes onde cada vez um componente é deixado em branco e depois é computado. Esta lista consiste em $q(2^{q-1})$ possíveis combinações.
2. Para todas as combinações obtidas em 1 completar a lacuna em branco com um valor admissível, de modo que a soma das proporções de cada combinação seja um. Cada

tratamento (combinação das proporções dos componentes) é um vértice, entretanto cada vértice pode aparecer mais de uma vez.

Depois de estabelecer quais vértices do poliedro convexo são possíveis, define-se um conjunto de centróides ou pontos posicionados no centro das faces ou bordas. Existe um ponto centróide localizado em cada face de duas dimensões, três dimensões, ..., k-dimensões, onde $k \leq q-2$ assim como também existe um centróide geral, no centro do poliedro. Este último ponto é a combinação dos componentes obtido pela média total dos níveis dos fatores que definem a existência da possível região e ele pode, ou não, coincidir com o verdadeiro centróide do poliedro.

Os centróides das faces de duas dimensões são obtidas isolando todos os vértices que tem q-3 níveis idênticos e fazendo-se a média dos níveis dos fatores para cada um dos três fatores restantes. Todos os centróides restantes são obtidos de maneira similar usando todos os vértices que tem q-r-1 níveis idênticos para cada face de r dimensões onde $r \leq k \leq q-2$. Pode-se perceber que k é menor que q-2 desde que as restrições utilizadas nas proporções podem reduzir a dimensão do hiper-poliedro para menor de q-1.

6.2.2. Algoritmo XVERT

Como um procedimento alternativo para o planejamento de vértices extremos proposto por McLean e Anderson (1966), Snee e Marquardt (1975) propuseram o algoritmo XVERT. Este algoritmo gera as coordenadas de todos os vértices extremos e então seleciona alguns deles para servirem de pontos do delineamento para ajustar um modelo polinomial canônico de primeira ordem.

O algoritmo XVERT opera principalmente com o princípio de escolher um delineamento cujos pontos cubram, se possível, toda a região. Quando ajusta-se um modelo de primeira ordem, por exemplo

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (6.9)$$

onde y é um vetor $N \times 1$ de observações, X é uma matriz $N \times q$ das proporções dos componentes correspondendo às N misturas e onde a u -ésima linha é $x_u = (x_{u1}, x_{u2}, \dots, x_{uq})$, β é um vetor $q \times 1$ dos coeficientes que serão estimados e ε é um vetor $N \times 1$ de erros aleatórios com média zero e variância $\sigma^2 I$. O algoritmo XVERT escolhe o delineamento de uma classe

de possíveis delineamentos, cujo traço da matriz $(X'X)^{-1}$ é o menor em módulo. O traço da matriz $(X'X)^{-1}$ é a soma dos elementos da diagonal e desde que o i -ésimo elemento da diagonal, chamado de c_{ii} é usado na $\text{var}(b_i) = c_{ii}\sigma^2$, então o traço é a soma das variâncias dos elementos de b , onde b é o estimador de β . Em outras palavras:

$$\begin{aligned} b &= (X'X)^{-1} X' y \\ \text{var}(b) &= (X'X)^{-1} \sigma^2 \\ \sigma^2 \text{traco}(X'X)^{-1} &= \sum_{i=1}^q \text{var}(b_i) \end{aligned} \quad (6.10)$$

e, então, minimizar o traço da matriz $(X'X)^{-1}$ significa minimizar a soma das variâncias dos coeficientes estimados b_i , $i=1,2,\dots,q$.

Cornell (1981) descreve detalhadamente a maneira de obter os vértices através do algoritmo XVERT. No Capítulo 7 mostra-se como obter o conjunto de misturas que melhor cobre o espaço da sub-região utilizando o algoritmo XVERT e as Macros do módulo QC do programa estatístico SAS for Windows.

6.2.3. Planejamento D-ótimo

O critério D-ótimo pode ser usado para selecionar pontos em um experimento com misturas em uma região produzida pelas restrições, ou sub-região simplex. Este critério seleciona pontos de uma lista de possíveis candidatos de maneira a minimizar a variância dos coeficientes do modelo de regressão. Isto é, os pontos são escolhidos de maneira a maximizar o determinante da matriz $X'X$.

Para experimentos com misturas o algoritmo do critério D-ótimo requer:

- (1) um conjunto razoável de pontos candidatos para, a partir deles, selecionar os pontos do planejamento;
- (2) um método conveniente para identificar as coordenadas destes pontos no espaço restrito do planejamento e;
- (3) um procedimento sistemático ou conjunto de regras para selecionar os pontos.

Este conjunto de pontos candidatos depende da ordem do modelo que o experimentador quer ajustar aos dados. Baseados na experiência pode-se recomendar:

a. Modelo linear: os pontos candidatos deveriam incluir os vértices da região, os centros das

bordas, o centróide geral e pontos axiais que são localizados na metade do espaço entre o centróide geral e os vértices.

- b. Modelo quadrático: os possíveis pontos deveriam incluir os vértices, os centros das bordas, os centróides dos planos formados pelas restrições, o centróide geral e os pontos axiais.
- c. Modelo cúbico ou cúbico especial: os possíveis pontos deveriam incluir os vértices, os terços das bordas, os centróides dos planos formados pelas restrições, o centróide geral e os pontos axiais.

Para o exemplo do xampu visto anteriormente na Figura 6.4 pode-se construir o planejamento D-ótimo, assumindo que o pesquisador quer ajustar um modelo quadrático. Especificam-se como os pontos candidatos os quatro vértices da região, os quatro centros das bordas, o centróide geral e quatro pontos axiais que estão situados na metade da distância entre o centróide geral e os vértices da região restrita. Na Tabela 6.2 vê-se a lista destes pontos utilizando as proporções atuais dos componentes, as proporções reais definidas por $x_i / 0.5$ e o valor dos pseudocomponentes.

Pelo menos seis dos treze pontos devem ser selecionados para poder ajustar um modelo quadrático. Recomendam-se pontos adicionais para serem usados no planejamento de maneira a poder estimar o erro e testar a adequabilidade do modelo. Em geral recomenda-se um mínimo de 7-10 pontos adicionais, metade destes usados como repetições e na outra metade são escolhidos pontos distintos do planejamento para que a falta de ajuste do modelo possa ser testada.

Escolhidos os pontos pode-se medir a resposta para cada uma das combinações dos componentes e analisar os dados da maneira usual.

Pesquisadores geralmente utilizam o delineamento D-ótimo porque o conceito de minimizar a variância dos coeficientes da regressão é sempre aceitável. Entretanto, não é garantido que a variância da resposta estimada na região de interesse tenha um bom comportamento. Outro problema com a seleção dos pontos do planejamento D-ótimo é que há dependência entre os valores obtidos com o número de pontos utilizados.

Tabela 6.2: Pontos experimentais candidatos para o experimento do xampu

<i>Vértices</i>				<i>Pontos Axiais</i>					
1	Pseudo	1.0000	0.0000	0.0000	9	Pseudo	0.7500	0.0750	0.1750
	Real	0.6000	0.1400	0.2600		Real	0.5500	0.1550	0.2950
	Atual	0.3000	0.0700	0.1300		Atual	0.2750	0.0775	0.1475
2	Pseudo	0.7000	0.3000	0.0000	10	Pseudo	0.6000	0.2250	0.1750
	Real	0.5400	0.2000	0.2600		Real	0.5200	0.1850	0.2950
	Atual	0.2700	0.1000	0.1300		Atual	0.2600	0.0925	0.1475
3	Pseudo	0.0000	0.3000	0.7000	11	Pseudo	0.2500	0.2250	0.5250
	Real	0.4000	0.2000	0.4000		Real	0.4500	0.1850	0.3650
	Atual	0.2000	0.1000	0.2000		Atual	0.2250	0.0925	0.1825
4	Pseudo	0.3000	0.0000	0.7000	12	Pseudo	0.4000	0.0750	0.5250
	Real	0.4600	0.1400	0.4000		Real	0.4800	0.1550	0.3650
	Atual	0.2300	0.0700	0.2000		Atual	0.2400	0.0775	0.1825
<i>Centros das Bordas</i>				<i>Centróide Geral</i>					
5	Pseudo	0.8500	0.1500	0.0000	13	Pseudo	0.5000	0.1500	0.3500
	Real	0.5700	0.1700	0.2600		Real	0.5000	0.1700	0.3300
	Atual	0.2850	0.0850	0.1300		Atual	0.2500	0.0840	0.1650
6	Pseudo	0.6500	0.0000	0.3500					
	Real	0.5300	0.1400	0.3300					
	Atual	0.2650	0.0700	0.1650					
7	Pseudo	0.3500	0.3000	0.3500					
	Real	0.4700	0.2000	0.3300					
	Atual	0.2350	0.1000	0.1650					
8	Pseudo	0.1500	0.1500	0.7000					
	Real	0.4300	0.1700	0.4000					
	Atual	0.2150	0.0850	0.2000					

6.2.4. Planejamento baseado na distância

O critério da seleção dos pontos pela distância procura distribuir uniformemente os pontos pela sub-região do simplex formada pelas restrições. O algoritmo para selecionar os pontos é bastante simples: começa com os pontos que são possíveis vértices da região sem restrições e então adiciona a este um ponto cuja distância euclidiana em relação ao primeiro é máxima. Os outros pontos são adicionados da mesma maneira, isto é, escolhe-se o ponto cuja mínima distância euclidiana para os outros pontos do planejamento é um máximo. Sabe-se que inicialmente é necessário um conjunto de pontos candidatos. Usualmente recomendam-se os mesmos pontos que foram utilizados no critério D-ótimo.

Para ilustrar o planejamento produzido pelo critério baseado na distância considere o conjunto de pontos da Tabela 6.3 construídos para o exemplo do xampu da Figura 6.4, que

contém um planejamento com 13 pontos. Para construir este planejamento, têm-se quatro ensaios repetidos.

Tabela 6.3: Planejamento baseado na distância para o experimento do xampu

<i>Planejamento com 13 pontos com quatro ensaios repetidos *</i>	
1, 1	9
2, 2	10
3	11
4, 4	13
5, 5	

* Estes pontos referem-se aos pontos da Tabela 6.2

O planejamento com 13 pontos contém os quatro vértices, um dos centros das bordas, três dos pontos axiais e o centróide geral. Três dos vértices e o centro da borda foram repetidos. Comparando com o planejamento de 13 pontos obtidos pelo critério D-ótimo observa-se que este planejamento tem mais pontos no interior. Em geral, o critério da distância seleciona mais pontos no interior da região se comparado ao critério D-ótimo. Muitos experimentadores consideram a uniformidade do espaçamento dos pontos sobre a região de interesse como uma qualidade do critério baseado na distância.

Geralmente o critério baseado na distancia primeiro escolhe os pontos que cobrem as fronteiras da região, então adiciona pontos no interior apenas onde estes pontos estão distantes dos já selecionados. Quando o número de variáveis aumenta, a probabilidade de selecionar pontos no interior, com um razoável numero de pontos, diminui e então, com quatro ou mais componentes indica-se utilizar o critério D-ótimo. É recomendado examinar os gráficos das variâncias das estimativas sobre a região de interesse como uma ajuda para decidir pelo critério de seleção.

6.2.5. Restrições Multicomponentes

Algumas vezes além de restrições superiores e/ou inferiores nas proporções dos componentes existem restrições lineares, como

$$C_j \leq A_{1j}x_1 + A_{2j}x_2 + \dots + A_{qj}x_q \leq D_j \quad (6.11)$$

para $j=1,2,\dots,m$. Estes tipos de restrições são chamadas de restrições multicomponentes.

Algumas destas constantes A_{ij} podem ser zero, então no geral, não é necessário que todos os componentes apareçam em cada restrição.

Quando restrições multicomponentes estão presentes, elas podem modificar a forma da região de interesse no simplex. Isto é, elas podem modificar o número de vértices, bordas, e assim por diante. Para ilustrar, considere o seguinte exemplo:

$$\begin{aligned}x_1 + x_2 + x_3 &= 1 \\ 0.1 &\leq x_1 \\ x_2 &\leq 0.8 \\ x_3 &\leq 0.7 \\ 0.4 &\leq x_1 + 0.8x_2\end{aligned}$$

A Figura 6.5 mostra a possível região para este delineamento. Note que o efeito das restrições multicomponentes é de “cortar” parte da região que é definida pelas restrições superiores e inferiores. Como um resultado o número de vértices e bordas aumenta em um.

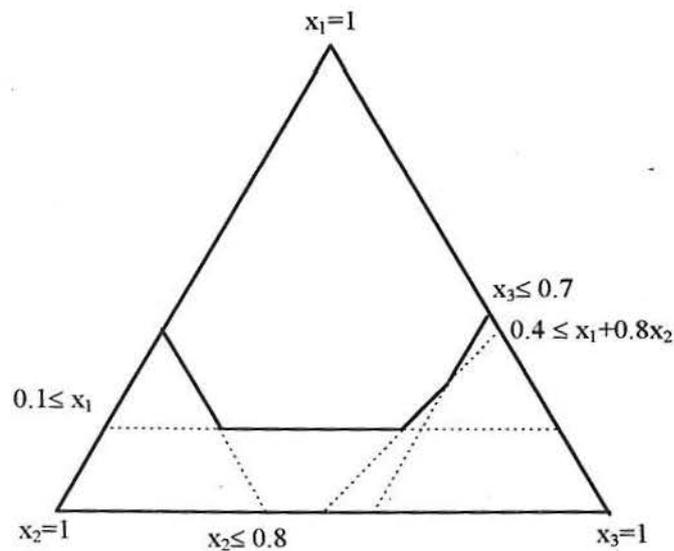


Figura 6.5: Região de restrição para três componentes

7. EXEMPLOS

Com o objetivo de apresentar a utilização das ferramentas computacionais no planejamento e análise de experimentos com misturas serão desenvolvidos dois exemplos.

O primeiro exemplo diz respeito a uma mistura de três componentes sem restrições quanto às proporções. Este exemplo abrange toda a região simplex. Para a análise será utilizado o programa estatístico Minitab for Windows e para a construção dos gráficos de contornos e de superfície de resposta o módulo Graph programa SAS for Windows. Será também apresentado o procedimento para execução deste exemplo através das Macros do módulo QC do programa SAS.

O segundo exemplifica a utilização das Macros do módulo QC do programa SAS for Windows para gerar os pontos de um experimento com misturas através do algoritmo XVERT, quando a região experimental é uma sub-região do espaço simplex.

7.1. EXEMPLO 1

O primeiro exemplo é para uma região simplex onde as proporções dos componentes variam de 0 a 1. Este exemplo foi retirado de Neto et al. (1996).

Alguns substratos biológicos podem ser analisados empregando-se eletrodos seletivos. Uma das partes críticas de tais eletrodos é uma membrana, cujas propriedades têm grande influência na sensibilidade analítica do eletrodo. O objetivo principal da investigação que discutiremos agora é determinar em que proporções os três componentes da mistura empregada para obter uma membrana de eletrodo deveriam ser combinadas, para que se tivesse o maior sinal analítico possível no eletrodo. Para tentar responder a esta

questão os pesquisadores utilizaram um planejamento em simplex-lattice e, com ele, mediram as respostas nos pontos determinados pelo delineamento.

Utilizando o módulo DOE (Design of Experiments) do programa Minitab for Windows, podemos determinar o conjunto de pontos de um planejamento simplex-lattice {3,2}. No menu principal selecionamos STAT, que reúne as funções estatísticas do programa. Dentro do módulo DOE localizamos SIMPLEX-LATTICE e então fornecemos os dados: três componentes e modelo de segunda ordem. Temos a opção de salvar os resultados na janela dos dados do programa.

O resultado do planejamento indica as seis combinações dos ingredientes que devem ser utilizados para poder, posteriormente, ajustar um modelo de segunda ordem aos dados. Utilizando-se seis ensaios distintos podemos ajustar um modelo de segunda ordem, mas não temos graus de liberdade para testar a falta de ajuste do modelo quadrático.

O programa permite ainda optar pela utilização de proporções, quantidades ou pseudocomponentes na definição dos pontos experimentais. Pode-se também atribuir limites inferiores e superiores às proporções dos componentes.

A saída do planejamento segue:

Simplex Lattice Design

Simplex Lattice Design (using proportions)

Components:3 Model degree:2 Runs: 6 Total:1.000

Data Matrix

Run	Comp1	Comp2	Comp3
1	1.000	0.000	0.000
2	0.000	1.000	0.000
3	0.000	0.000	1.000
4	0.500	0.500	0.000
5	0.500	0.000	0.500
6	0.000	0.500	0.500

Para podermos ajustar o modelo foram realizados duas repetições para cada mistura pura e três para as binárias. Os resultados obtidos, encontrados na Tabela 7.1 dizem respeito ao valor do sinal analítico, que é a altura do pico, em centímetros.

Tabela 7.1: Sinal analítico, obtidos num experimento com misturas para o estudo de membranas para fabricação de um eletrodo seletivo.

Mistura	x_1	x_2	x_3	Sinal analítico		
1	1	0	0	3.2	3.0	
2	0	1	0	0.5	0.4	
3	0	0	1	0.4	0.3	
4	0.5	0.5	0	1.9	1.2	2.0
5	0.5	0	0.5	3.9	4.4	4.1
6	0	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2

O banco de dados deve ser construído de maneira que cada componente esteja localizado na mesma coluna. Os dados podem ser escritos diretamente na janela DATA do programa. Aqui x_1 , x_2 e x_3 representam as proporções dos componentes presentes na mistura. Por exemplo: a mistura 1 é formada somente pelo componente 1. Ela foi repetida duas vezes, sendo 3.2 o resultado do primeiro ensaio e 3.0 o resultado do segundo. A mistura 6 é formada por 50% do componente 2 e 50% do componente 3 e foi ensaiada três vezes.

Tabela 7.2: Banco de dados

mistura	x_1	x_2	x_3	sinal
1	1.0	0.0	0.0	3.2
1	1.0	0.0	0.0	3.0
2	0.0	1.0	0.0	0.5
2	0.0	1.0	0.0	0.4
3	0.0	0.0	1.0	0.4
3	0.0	0.0	1.0	0.3
4	0.5	0.5	0.0	1.9
4	0.5	0.5	0.0	1.2
4	0.5	0.5	0.0	2.0
5	0.5	0.0	0.5	3.9
5	0.5	0.0	0.5	4.4
5	0.5	0.0	0.5	4.1
6	0.0	0.5	0.5	0.3
6	0.0	0.5	0.5	0.3
6	0.0	0.5	0.5	0.2

Construído o banco de dados, passa-se para a análise. Ainda no módulo DOE, do menu STAT, existe um procedimento chamado FIT MIXTURE MODELS, que ajusta modelos aos planejamentos com misturas.

É preciso determinar quem é a variável resposta, quem são os fatores (componentes da mistura) e o grau do modelo que se deseja ajustar. Como opções estão: linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo.

O procedimento permite optar por não apresentar os resultados, apresentar somente o básico (Coeficientes, Tabela da análise de variância e observações discrepantes) ou apresentar as informações básicas, a tabela dos valores ajustados e dos resíduos.

Podemos armazenar na planilha dos dados informações como: coeficientes, valores ajustados, resíduos, resíduos padronizados, resíduos studentizados, h_{ii} (alavancagem), distância de Cook, DFITS e a matriz do planejamento. Os valores dos resíduos e das estimativas são importantes porque representam os valores que serão estudados para saber se as suposições impostas pela técnica da análise da variância estão satisfeitas. Valores como h_{ii} (alavancagem), distância de Cook e DFITS são importantes porque são estatísticas de diagnóstico e fornecem uma medida da qualidade do ajuste do modelo.

O programa Minitab ajustou os modelos linear e quadrático para os dados da mistura utilizando a soma de quadrados seqüencial. Na Tabela 7.3(a) observa-se o teste F seqüencial para os termos lineares e quadráticos da mistura. O teste F para os termos lineares foi significativo. Como o teste F para os termos quadráticos em adição aos termos lineares também foi significativo, indica que um modelo quadrático para misturas deve ser utilizado. Realizando o teste para a falta de ajuste (Tabela 7.3(b)) para o modelo linear obtemos $F=61.41$, que é equivalente ao teste F para os termos quadráticos em adição aos termos lineares de 7.3(a), que é um valor muito alto, indicando que o modelo puramente linear é inadequado.

O teste F para os termos lineares na Tabela 7.3(a) exige alguns comentários. Este é um teste onde a hipótese é que não há comportamento linear ocorrendo na mistura. Se a mistura não é linear, então a superfície de resposta é uma superfície plana sobre a região simplex, isto é, $\beta_1=\beta_2=\beta_3=\beta$, já que em experimentos com misturas não podemos testar $\beta_1=\beta_2=\beta_3=0$. Expressando formalmente, a hipótese do teste é:

$$H_0: \beta_1=\beta_2=\beta_3=\beta$$

H_1 : Pelo menos uma igualdade é falsa

Como o valor do teste F para a equação linear foi $F=80.59$ com um valor de $P=0.000$ rejeitamos H_0 e concluímos que existe comportamento linear no sistema.

Tabela 7.3: Resultados da análise

(a) Analysis of Variance for sinal

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	34.5927	34.5927	6.91853	114.60	0.000
Linear	2	23.4709	9.7300	4.86500	80.59	0.000
Quadratic	3	11.1218	11.1218	3.70725	61.41	0.000
Residual Error	9	0.5433	0.5433	0.06037		
Pure Error	9	0.5433	0.5433	0.06037		
Total	14	35.1360				

(b) Lack of Fit Tests

Modelo	DF	SS	MS	F	P
Linear	3	11.1210	3.70725	61.41	0.000
Quadratic	0	0.0			
Pure Error	9	0.5433	0.06037		
Total	14	35.1360			

(c) Estimated Regression Coefficients for sinal

Term	Coef	Stdev	t-ratio	p
x1	3.1000	0.1737	17.843	0.000
x2	0.4500	0.1737	2.590	0.029
x3	0.3500	0.1737	2.015	0.075
x1*x2	-0.3000	0.7506	-0.400	0.699
x1*x3	9.6333	0.7506	12.834	0.000
x2*x3	-0.5333	0.7506	-0.711	0.495

s = 0.2457

R-sq = 98.5%

R-sq(adj) = 97.6%

(d) Estatísticas de diagnóstico

OBS.	SINAL	FIT	STDEVFIT	RESID	ST.RESID	h_{ii}	COOK
1	3.20	3.10	0.17	0.10	0.58	0.50	0.055
2	3.00	3.10	0.17	-0.10	-0.58	0.50	0.055
3	0.50	0.45	0.17	0.05	0.29	0.50	0.013
4	0.40	0.45	0.17	-0.05	-0.29	0.50	0.013
5	0.40	0.35	0.17	0.05	0.29	0.50	0.013
6	0.30	0.35	0.17	-0.05	-0.29	0.50	0.013
7	1.90	1.70	0.14	0.20	1.00	0.33	0.082
8	1.20	1.70	0.14	-0.50	-2.49R	0.33	0.517
9	2.00	1.70	0.14	0.30	1.50	0.33	0.186
10	3.90	4.13	0.14	-0.23	-1.16	0.33	0.112
11	4.40	4.13	0.14	0.26	1.33	0.33	0.147
12	4.10	4.13	0.14	-0.03	-0.17	0.33	0.002
13	0.30	0.26	0.14	0.03	0.17	0.33	0.002
14	0.30	0.26	0.14	0.03	0.17	0.33	0.002
15	0.20	0.26	0.14	-0.06	-0.33	0.33	0.009

R denotes an obs. with a large st. Resid.

A análise de variância para o modelo quadrático testa a hipótese de que a superfície de resposta é uma superfície plana sobre a região experimental. Para verificá-lo deve-se levar em conta o valor da soma de quadrados referente a regressão, que é a união da soma de quadrado devida a regressão linear e a quadrática. Formalmente:

$$H_0: \beta_1=\beta_2=\beta_3=\beta, \beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{23}=0$$

H_1 : Pelo menos uma igualdade é falsa

Como o valor do teste $F=114,60$ é grande ($p=0.000$), a hipótese H_0 é rejeitada o que confirma a adoção de um modelo com termos quadráticos para ajustar aos dados.

A Tabela 7.3(c) apresenta os coeficientes estimados na regressão e os testes t para os coeficientes do modelo. Os testes para os coeficientes lineares separadamente não são aplicáveis neste caso. Analisando o valor das estimativas dos erros padrões dos coeficientes, como uma medida da sua margem de erro, poderíamos retirar do modelo inicial $\hat{y} = 3.10x_1 + 0.45x_2 + 0.35x_3 - 0.30x_1x_2 + 9.63x_1x_3 - 0.53x_2x_3$ os termos x_2 , x_3 , x_1x_2 e x_2x_3 pois os valores dos seus coeficientes são próximos de zero e seus erros padrões não são significativamente menores que os valores dos coeficientes. Passamos a ter $\hat{y} = 3.10x_1 + 9.63x_1x_3$ onde apenas os termos x_1 e x_1x_3 permanecem na equação.

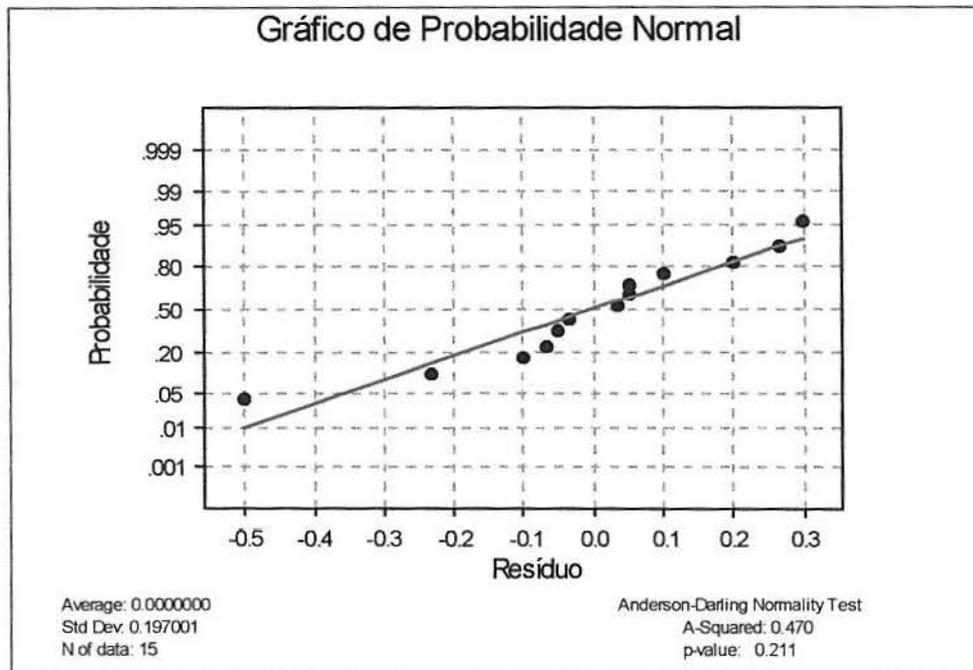
De acordo com esta equação a presença do componente 1 na mistura produz sinais analíticos intensos. O fato de o componente 2 não aparecer na equação mostra que ele não contribui para aumentar o sinal, embora possa ser importante para determinar outras propriedades da membrana. Como podemos ver, o componente 3 tem um efeito sinérgico com o componente 1 e a presença simultânea dos dois na mistura produz sinais mais fortes do que os previstos por um modelo aditivo.

De acordo com a equação $\hat{y} = 3.10x_1 + 9.63x_1x_3$ o valor máximo do sinal analítico para esse tipo de membrana deve ser 4,2 cm. Para obter esse valor devemos preparar uma membrana contendo somente os componentes 1 e 3, na proporção 66% - 34%.

A Tabela 7.3(d) apresenta algumas estatísticas de diagnóstico que permitem analisar os pontos separadamente de maneira a detectar valores anormais. De acordo com os resíduos padronizados (ST.RESID) identifica-se a observação 8, referente a mistura 50% de x_1 e 50% de x_2 , como tendo um comportamento diferenciado. Deveria-se estudar melhor o comportamento desta mistura. Outras medidas como h_{ii} (alavancagem) e COOK (Distância de Cook) não indicam a presença de algum problema.

As suposições da análise de variância são verificadas através de testes sobre o comportamento dos resíduos. Através do gráfico de probabilidade normal e do teste de normalidade ($P=0.211$) aceitamos a hipótese de que os resíduos tem um comportamento normal (Figura 7.1).

Figura 7.1 - Gráfico de probabilidade normal para os resíduos.

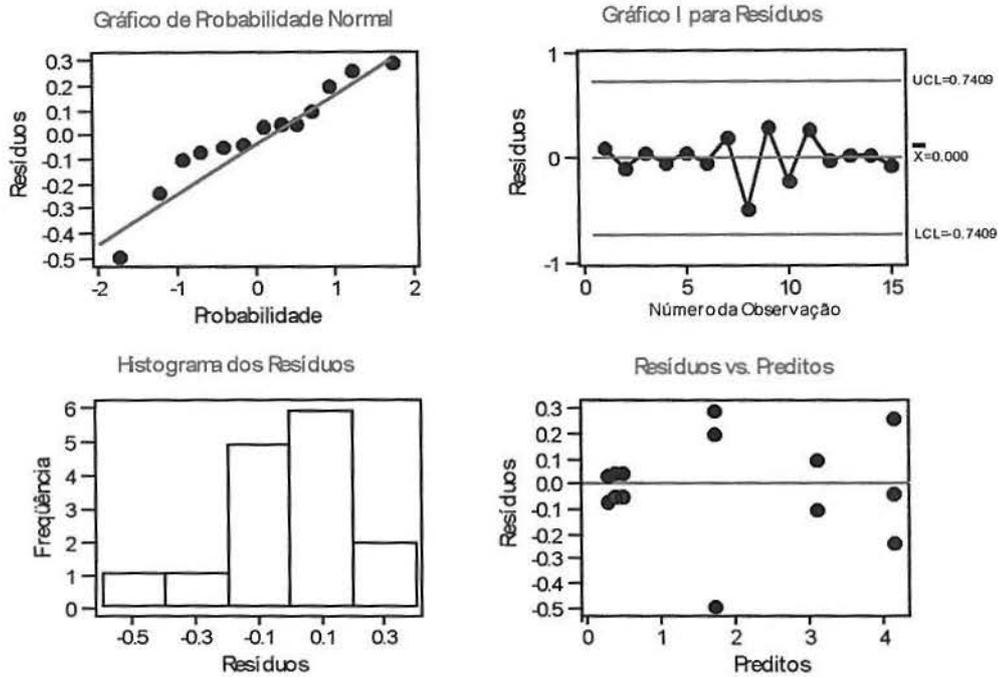


Outros gráficos devem ser feitos para garantir que as outras suposições da análise de variância estejam satisfeitas.

Os gráficos foram feitos com o programa Minitab. No menu STAT seleciona-se ANOVA e depois RESIDUAL PLOTS. Determinando-se as colunas dos dados que correspondem aos resíduos e aos valores preditos, o programa automaticamente constrói os gráficos observados na Figura 7.2. Analisando os resultados da análise gráfica dos resíduos constata-se que as suposições estão atendidas. O primeiro gráfico é um gráfico de probabilidade normal, semelhante ao da Figura 7.1. A análise do segundo gráfico permite observar que os resíduos estão entre os limites de especificação. Através do histograma (terceiro gráfico) verifica-se que os resíduos têm valores próximos de zero. O gráfico resíduos *versus* valores preditos (quarto gráfico) indica que não existe heterocedasticidade. Desta maneira estão satisfeitas as suposições necessárias para a análise da variância feita anteriormente.

Figura 7.2 - Gráficos de resíduos.

Análise de Resíduos



Outra maneira de obter estes resultados é através da utilização das macros do módulo QC do programa SAS. O procedimento para obtenção destes resultados encontra-se listado no item 7.3 deste capítulo.

O gráfico da superfície de resposta e das curvas de nível (contornos de igual resposta) podem ser obtidos com o módulo GRAPH do programa SAS através do procedimento:

```
/*Criação do arquivo memb*/
data memb;
  do x=0 to 1 by 0.025;
    do y=0 to (1-x) by 0.025;
      z=3.10*x+9.63*x*y;
      output;
    end;
  end;
run;
/*Exibição do gráfico*/
proc g3d data=memb;
  scatter x*y=z;
run;
```

```

/* Exibição das curvas de nível*/
proc gcontour data=memb
    plot y*x=z;
run;

```

Neste procedimento a variável x representa o componente 1, a variável y representa o componente 3 e a variável z é a resposta obtida através da equação que utiliza os componentes 1 e 3.

As Figuras 7.3 e 7.4 apresentam o gráfico da superfície de resposta e o gráfico de contornos de mesma resposta para a equação $\hat{y}=3,10x_1 + 9,63x_1x_3$. Estes gráficos são bastante úteis na interpretação dos resultados. Para examinar os dados nota-se que o ponto máximo (Sinal=4,2) é obtido com a mistura dos componentes x_1 (nos gráficos denominado X) e x_3 (Y) na proporção de 2:1, aproximadamente.

Superfície de resposta

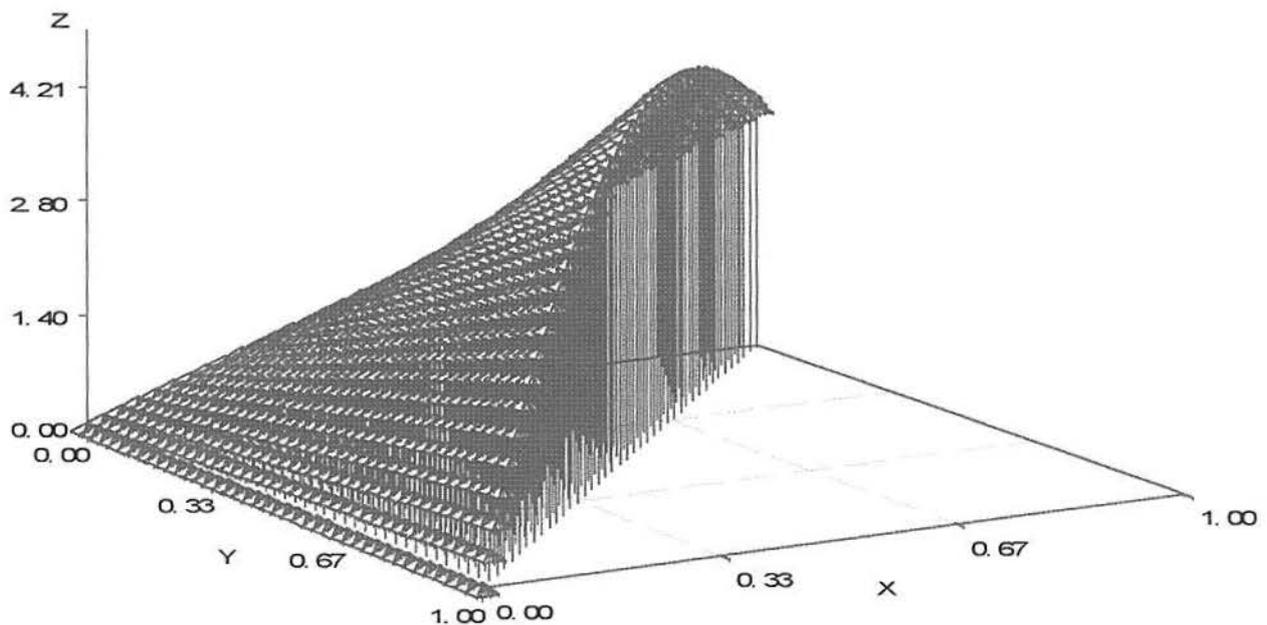


Figura 7.3 - Representação gráfica da superfície de resposta

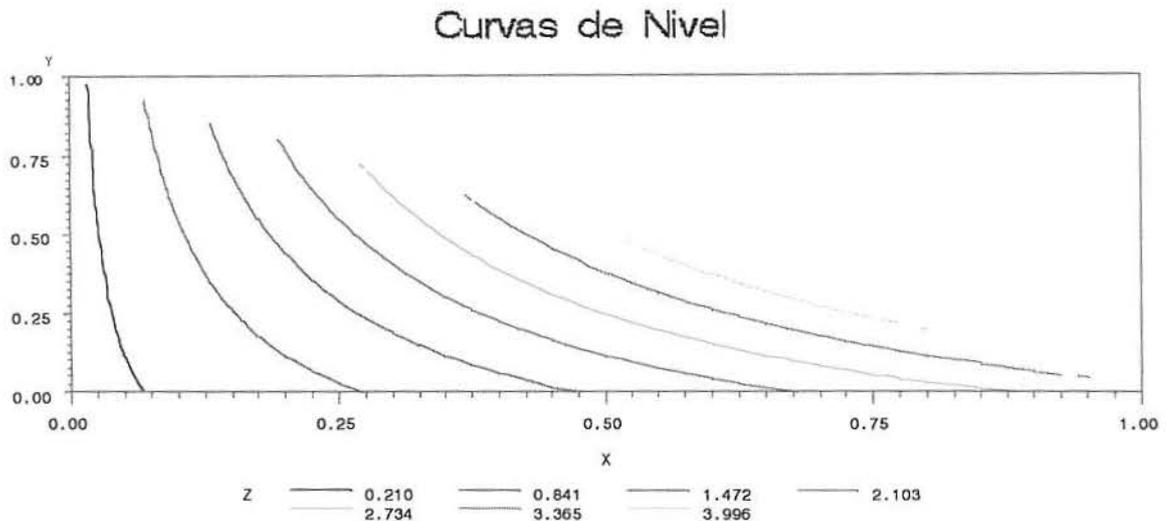


Figura 7.4 – Gráfico de contornos de igual resposta

7.2 - EXEMPLO 2

O arquivo ADXMIX.SAS do módulo QC do SAS contém macros para planejamento de experimentos com misturas nos casos onde existem restrições nos componentes e nos casos onde não existem restrições. Quando não existem restrições nos componentes, planejamentos como simplex-lattice, simplex-centróide e axial são indicados. Quando há restrições outros planejamentos como XVERT e Vértices Extremos são mais apropriados. O SAS dispõe de macros para o delineamento simplex-centróide (ADXSCD), simplex-lattice (ADXSLD), delineamento McLean e Anderson (ADXMAMD) e macros para construção de delineamentos pelo algoritmo XVERT (ADXXVERT).

Para exemplificar será utilizado um planejamento XVERT, numa mistura de quatro componentes com restrições nas proporções. O delineamento utilizado determinará os pontos que devem ser experimentados.

Pretende-se com este exemplo apresentar ao leitor a metodologia da utilização do conjunto de macros para obter os resultados de forma mais prática.

A macro ADXXVERT é utilizada quando os fatores da mistura são sujeitos às restrições da forma

$$\text{limite mínimo} \leq \text{componente} \leq \text{limite máximo}$$

Nesta situação não é possível estudar a resposta em toda a região da mistura.

A macro ADXXVERT gera os pontos correspondentes aos vértices da região possível e adiciona os pontos centróides das bordas e faces generalizadas da região, de acordo com a ordem do centróide mais alto estipulado m . O conjunto de pontos resultante é tal que pode ser muito grande para um delineamento, mas isso proporciona um adequado conjunto de pontos candidatos onde o experimentador pode selecionar para o estudo.

A escolha pode ser baseada na dimensão da face para a qual o centróide correspondente é calculado ou na distância média dos pontos das faces ao centróide.

Os dois considerados da lista acima aparecem no arquivo da saída do delineamento. A variável DIMEN fornece a dimensão e a variável DIST a distância. Além de usar um destes critérios para determinar os pontos, pode-se utilizar o procedimento do SAS chamado PROC OPTEX para escolher o delineamento ótimo para o conjunto dos pontos candidatos.

O procedimento OPTEX do SAS seleciona os possíveis pontos para um planejamento em situações como, por exemplo, aquelas onde nem todas as combinações dos níveis dos fatores são possíveis ou existem restrições quando ao número de pontos experimentais. O PROC OPTEX possui dois critérios para selecionar os pontos. Um deles é o critério D-ótimo que maximiza $|X'X|$, o determinante da matriz de informação do planejamento. Outro critério é A-ótimo, que minimiza o traço da inversa da matriz de informação. O procedimento usa um dos dois critérios, de acordo com a especificação que é dada no programa. O procedimento OPTEX permite ainda salvar os resultados em um arquivo de saída, modificar e ajustar outro modelo.

Por exemplo, considere um experimento para estudar os efeitos de um aditivo lubrificante sobre uma mistura de lubrificantes formada por três componentes. O aditivo (ADD) e os três componentes estão sujeitos às restrições que seguem:

<i>Componente da Mistura</i>	<i>Valores possíveis</i>
Aditivo (ADD)	7% até 18%
Componente A (A)	0% até 30%
Componente B (B)	37% até 70%
Componente C (C)	0% até 15%

Para construir os vértices e centróides generalizados das faces da região possível e gravar estes resultados no arquivo de resultados, são necessários os seguintes procedimentos:

```
%ADXINIT
```

```
%ADXXVERT(ds, componentes, m)
```

A macro ADXINIT fornece ao programa algumas informações iniciais. Ela deve aparecer toda vez que uma nova macro for utilizada. ADXXVERT indica que será feito um planejamento XVERT, com a lista dos componentes e suas restrições. Em *ds* deve aparecer o nome do arquivo (Data Set) onde serão armazenadas as saídas e *m* indica a máxima ordem do centróide que será gerado. O default do SAS é gerar os centróides de todas as ordens.

Para o exemplo temos:

```
%INCLUDE 'C:\SAS\QC\SASMACRO\ADXGEN.SAS';
%INCLUDE 'C:\SAS\QC\SASMACRO\ADXMIX.SAS';
%ADXINIT
%ADXXVERT(LUB, ADD .07-.18 /A -.3/B .37-.7 / C -.15)
```

Como omitimos o valor de *m*, centróides de todas as ordens serão geradas.

```
DATA LUB;
SET LUB;
PROC PRINT;
VAR ADD A B C DIMEN DIST;
RUN;
```

O procedimento acima permite que se visualize todas as possíveis misturas criadas no arquivo LUB, contendo 33 pontos experimentais, que constam na Tabela 7.4.

Tabela 7.4: Pontos experimentais para o algoritmo XVERT

OBS	ADD	A	B	C	DIMEN	DIST
1	0.180	0.3000	0.3700	0.150	0	0.000
2	0.180	0.3000	0.5200	0.000	0	0.000
3	0.180	0.0000	0.7000	0.120	0	0.000
4	0.180	0.0000	0.6700	0.150	0	0.000
5	0.180	0.1200	0.7000	0.000	0	0.000
6	0.070	0.3000	0.4800	0.150	0	0.000
7	0.070	0.3000	0.6300	0.000	0	0.000
8	0.070	0.0800	0.7000	0.150	0	0.000
9	0.070	0.2300	0.7000	0.000	0	0.000
10	0.150	0.0000	0.7000	0.150	0	0.000
11	0.070	0.3000	0.5550	0.075	1	0.106
12	0.180	0.0000	0.6850	0.135	1	0.021
13	0.180	0.3000	0.4450	0.075	1	0.106
14	0.070	0.1550	0.7000	0.075	1	0.106
15	0.180	0.0600	0.7000	0.060	1	0.084
16	0.070	0.2650	0.6650	0.000	1	0.049
17	0.070	0.1900	0.5900	0.150	1	0.155
18	0.180	0.2100	0.6100	0.000	1	0.127
19	0.180	0.1500	0.5200	0.150	1	0.212
20	0.165	0.0000	0.7000	0.135	1	0.021
21	0.165	0.0000	0.6850	0.150	1	0.021
22	0.125	0.3000	0.5750	0.000	1	0.077
23	0.125	0.3000	0.4250	0.150	1	0.077
24	0.125	0.1750	0.7000	0.000	1	0.077
25	0.110	0.0400	0.7000	0.150	1	0.056
26	0.070	0.2275	0.6275	0.075	2	0.147
27	0.180	0.1440	0.5920	0.084	2	0.199
28	0.170	0.0000	0.6900	0.140	2	0.024
29	0.125	0.3000	0.5000	0.075	2	0.131
30	0.130	0.0860	0.7000	0.084	2	0.121
31	0.125	0.2375	0.6375	0.000	2	0.117
32	0.130	0.1360	0.5840	0.150	2	0.198
33	0.133	0.1630	0.6170	0.087	3	0.193

Cada ponto consiste na combinação dos níveis dos vários componentes, juntamente aparece a dimensão e a distância média do centróide para os vários vértices. Se o centróide está relativamente afastado dos pontos, então ocorre que a área está adequadamente coberta pelos pontos e ele precisa ser incluído no planejamento. O procedimento abaixo seleciona 18 combinações dos componentes.

```
DATA SNEE;
SET LUB;
IF ((DIMEN=0) | ((DIMEN=1)&(DIST=>.2)) |
((DIMEN=2)&(DIST=>.1)) | (DIMEN=3));
PROC PRINT;
RUN;
```

No arquivo chamado SNEE serão selecionados apenas as misturas que tiverem dimensão=0 ou dimensão=1 e distância ≥ 0.2 ou dimensão=2 e distância ≥ 0.1 ou ainda

dimensão =3. Das 33 misturas possíveis apenas 18 foram selecionadas por este critério. As misturas selecionadas aparecem na Tabela 7.5.

Tabela 7.5: Misturas selecionadas através do critério estabelecido

OBS	ADD	A	B	C	DIMEN	DIST
1	0.180	0.3000	0.3700	0.150	0	0.00000
2	0.180	0.3000	0.5200	0.000	0	0.00000
3	0.180	0.0000	0.7000	0.120	0	0.00000
4	0.180	0.0000	0.6700	0.150	0	0.00000
5	0.180	0.1200	0.7000	0.000	0	0.00000
6	0.070	0.3000	0.4800	0.150	0	0.00000
7	0.070	0.3000	0.6300	0.000	0	0.00000
8	0.070	0.0800	0.7000	0.150	0	0.00000
9	0.070	0.2300	0.7000	0.000	0	0.00000
10	0.150	0.0000	0.7000	0.150	0	0.00000
11	0.180	0.1500	0.5200	0.150	1	0.21213
12	0.070	0.2275	0.6275	0.075	2	0.14752
13	0.180	0.1440	0.5920	0.084	2	0.19936
14	0.125	0.3000	0.5000	0.075	2	0.13153
15	0.130	0.0860	0.7000	0.084	2	0.12119
16	0.125	0.2375	0.6375	0.000	2	0.11774
17	0.130	0.1360	0.5840	0.150	2	0.19872
18	0.133	0.1630	0.6170	0.087	3	0.19314

O pesquisador deve agora experimentar estes pontos. Por exemplo, a primeira mistura seria composta por 18% de Aditivo, 30% do componente A, 37% do componente B e 15% do componente C. Com os resultados da variável de interesse para cada mistura, procede-se a análise da maneira usual. Ajusta-se um modelo polinomial que melhor represente o comportamento da variável resposta utilizando-se um aplicativo que faça a análise dos dados provindos de experimentos com misturas.

7.3. SOLUÇÃO DO EXEMPLO 1 ATRAVÉS DO SAS

A seguir encontra-se o procedimento para a execução do Exemplo 1 através da utilização das Macro ADXSLD do Módulo QC do programa SAS for Windows.

```
%include 'c:\sas\qc\sasmacro\adxgen.sas';
%include 'c:\sas\qc\sasmacro\adxmix.sas';
%adxinit
%adxslld(memb, x1 x2 x3, 2)
```

```

data memb;
  set memb;
  drop numpos;
  numpos = (x1>0)+(x2>0)+(x3>0);
  if (numpos=1) then do;
    output;
    output;
    end;
  else do;
    output;
    output;
  end;
run;

%adxrprt(memb, resp)
%include 'c:\sas\qc\sasmacro\adxgen.sas';

data memb;
  set memb;
  drop resp;
proc sort;
  by x1 x2 x3;

data memb;
set memb;
input resp @@;
cards;
0.4 0.3 0.3 0.3 0.2 0.5 0.4 3.9
4.4 4.1 1.9 1.2 2.0 3.2 3.0
;

proc print;
var x1 x2 x3 resp;
run;

proc glm;
model resp=x1|x2|x3 @2 / noint;
output out=residuos r=resid p=estim stdp=stdp student=student
       cookd=discook h=H ;

proc print data=residuos;
var resp estim resid stdp student h discook;

proc univariate normal plot;
var resid;

proc plot;
plot resid*estim;

run;

```

Os resultados obtidos foram os seguintes:

A Macro ADXSLD do módulo QC gerou 15 pontos para ajustar um polinômio de segunda ordem, como havia sido especificado no programa. Cada ponto corresponde a uma mistura e os valores de x1, x2 e x3 correspondem às proporções dos componentes envolvidas em cada mistura.

OBS	X1	X2	X3	RESP
1	0.0	1.0	0.0	_____
2	0.0	0.5	0.5	_____
3	0.0	0.0	1.0	_____
4	0.5	0.5	0.0	_____
5	0.0	0.0	1.0	_____
6	0.0	1.0	0.0	_____
7	0.5	0.5	0.0	_____
8	0.0	0.5	0.5	_____
9	0.0	0.5	0.5	_____
10	0.5	0.0	0.5	_____
11	0.5	0.5	0.0	_____
12	0.5	0.0	0.5	_____
13	0.5	0.0	0.5	_____
14	1.0	0.0	0.0	_____
15	1.0	0.0	0.0	_____

Após fornecer os valores da resposta observa-se o resultado do experimento para cada combinação dos componentes.

OBS	X1	X2	X3	RESP
1	0.0	0.0	1.0	0.4
2	0.0	0.0	1.0	0.3
3	0.0	0.5	0.5	0.3
4	0.0	0.5	0.5	0.3
5	0.0	0.5	0.5	0.2
6	0.0	1.0	0.0	0.5
7	0.0	1.0	0.0	0.4
8	0.5	0.0	0.5	3.9
9	0.5	0.0	0.5	4.4
10	0.5	0.0	0.5	4.1
11	0.5	0.5	0.0	1.9
12	0.5	0.5	0.0	1.2
13	0.5	0.5	0.0	2.0
14	1.0	0.0	0.0	3.2
15	1.0	0.0	0.0	3.0

A análise dos dados pode ser feita através do procedimento GLM do SAS, ressaltando que não há intercepto no modelo.

```

General Linear Models Procedure
Number of observations in data set = 15

Dependent Variable: RESP

Source          DF   Sum of Squares   Mean Square   F Value   Pr > F
Model           6   80.00666667      13.33444444   220.88    0.0001
Error           9   0.54333333      0.06037037
Uncorrected Total 15  80.55000000

```

R-Square C.V. Root MSE RESP Mean
 0.993255 14.12091 0.24570383 1.74000000

NOTE: No intercept term is used: R-square is not corrected for the mean.

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	1	63.85785714	63.85785714	1057.77	0.0001
X2	1	0.12513751	0.12513751	2.07	0.1838
X1*X2	1	1.21427807	1.21427807	20.11	0.0015
X3	1	4.10866310	4.10866310	68.06	0.0001
X1*X3	1	10.67025465	10.67025465	176.75	0.0001
X2*X3	1	0.03047619	0.03047619	0.50	0.4954

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	1	19.22000000	19.22000000	318.37	0.0001
X2	1	0.40500000	0.40500000	6.71	0.0292
X1*X2	1	0.00964286	0.00964286	0.16	0.6987
X3	1	0.24500000	0.24500000	4.06	0.0748
X1*X3	1	9.94297619	9.94297619	164.70	0.0001
X2*X3	1	0.03047619	0.03047619	0.50	0.4954

Parameter	Estimate	T for H0: Parameter=0	Pr > T	Std Error of Estimate
X1	3.100000000	17.84	0.0001	0.17373884
X2	0.450000000	2.59	0.0292	0.17373884
X1*X2	-0.300000000	-0.40	0.6987	0.75063759
X3	0.350000000	2.01	0.0748	0.17373884
X1*X3	9.633333333	12.83	0.0001	0.75063759
X2*X3	-0.533333333	-0.71	0.4954	0.75063759

As estatísticas de diagnóstico e a análise de resíduos utilizam os procedimentos GLM, UNIVARIATE e PLOT do programa.

OBS	RESP	ESTIM	RESID	STDP	STUDENT	H	DISCOOK
1	0.4	0.35000	0.05000	0.17374	0.28779	0.50000	0.01380
2	0.3	0.35000	-0.05000	0.17374	-0.28779	0.50000	0.01380
3	0.3	0.26667	0.03333	0.14186	0.16615	0.33333	0.00230
4	0.3	0.26667	0.03333	0.14186	0.16615	0.33333	0.00230
5	0.2	0.26667	-0.06667	0.14186	-0.33231	0.33333	0.00920
6	0.5	0.45000	0.05000	0.17374	0.28779	0.50000	0.01380
7	0.4	0.45000	-0.05000	0.17374	-0.28779	0.50000	0.01380
8	3.9	4.13333	-0.23333	0.14186	-1.16308	0.33333	0.11273
9	4.4	4.13333	0.26667	0.14186	1.32924	0.33333	0.14724
10	4.1	4.13333	-0.03333	0.14186	-0.16615	0.33333	0.00230
11	1.9	1.70000	0.20000	0.14186	0.99693	0.33333	0.08282
12	1.2	1.70000	-0.50000	0.14186	-2.49232	0.33333	0.51764
13	2.0	1.70000	0.30000	0.14186	1.49539	0.33333	0.18635
14	3.2	3.10000	0.10000	0.17374	0.57558	0.50000	0.05521
15	3.0	3.10000	-0.10000	0.17374	-0.57558	0.50000	0.05521

Univariate Procedure

Variable=RESID

Moments

N	15	Sum Wgts	15
Mean	0	Sum	0
Std Dev	0.197001	Variance	0.03881
Skewness	-0.90551	Kurtosis	2.101781
USS	0.543333	CSS	0.543333
CV	.	Std Mean	0.050866
T:Mean=0	0	Pr> T	1.0000
Num ^= 0	15	Num > 0	8
M(Sign)	0.5	Pr>= M	1.0000
Sgn Rank	2.5	Pr>= S	0.9016
W:Normal	0.922711	Pr<W	0.2106

Quantiles (Def=5)

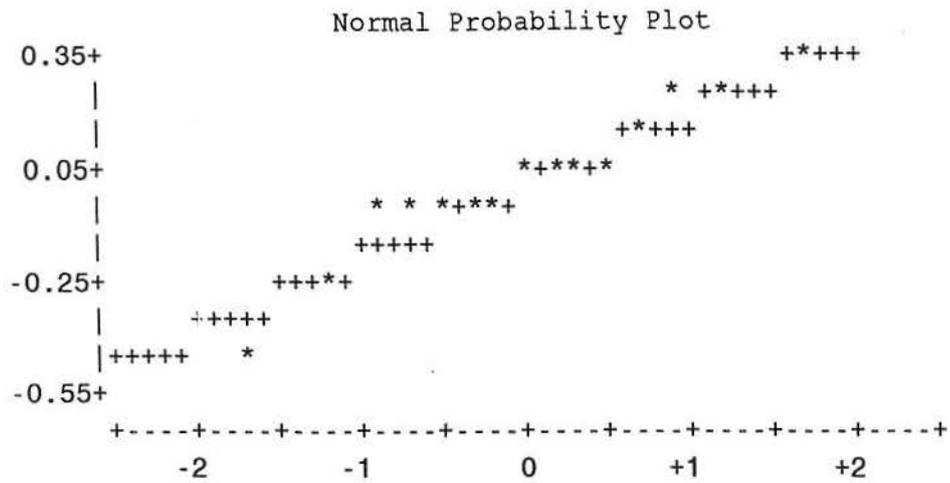
100% Max	0.3	99%	0.3
75% Q3	0.1	95%	0.3
50% Med	0.033333	90%	0.266667
25% Q1	-0.06667	10%	-0.23333
0% Min	-0.5	5%	-0.5
		1%	-0.5
Range	0.8		
Q3-Q1	0.166667		
Mode	0.033333		

Extremes

Lowest	Obs	Highest	Obs
-0.5(12)	0.05(1)
-0.23333(8)	0.1(14)
-0.1(15)	0.2(11)
-0.06667(5)	0.266667(9)
-0.05(7)	0.3(13)

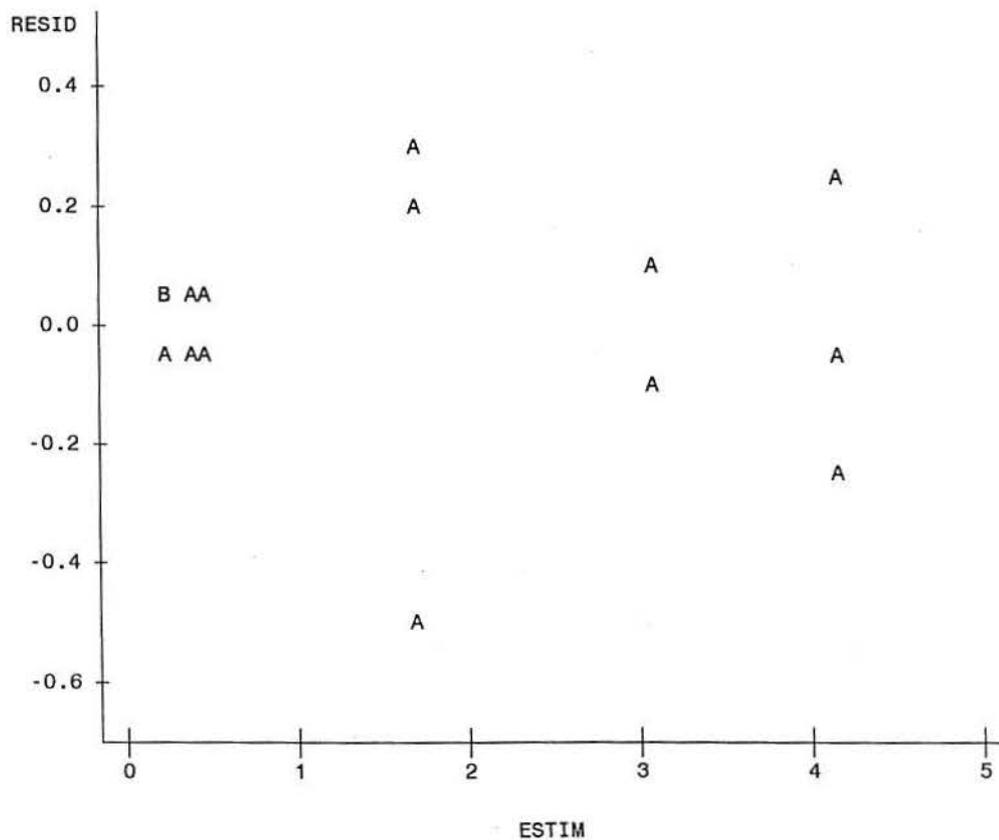
Stem	Leaf	#	Boxplot
3	0	1	
2	07	2	
1	0	1	+-----+
0	3355	4	*---+---*
-0	7553	4	+-----+
-1	0	1	
-2	3	1	
-3			
-4			
-5	0	1	0

-----+-----+-----+
 Multiply Stem.Leaf by 10**-1



Os resultados são os mesmos que os obtidos anteriormente através do programa Minitab e as interpretações devem ser feitas da mesma maneira.

Plot of RESID*ESTIM. Legend: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.



8. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os conceitos fundamentais no planejamento e análise de experimentos com misturas, a aplicação desta metodologia e a descrição de instruções para o uso de pacotes estatísticos na solução de problemas utilizando as técnicas apropriadas para este tipo de experimento.

Pretendeu-se criar uma 'ferramenta' de fácil consulta que possibilitasse a estudantes e pesquisadores das mais diversas áreas buscarem a informação inicial para desenvolverem trabalhos de experimentos com misturas.

Espera-se que os objetivos deste trabalho tenham sido alcançados, pois ele engloba grande parte dos aspectos do planejamento e análise de experimentos com misturas, desde a caracterização até as mais variadas formas de modelagem e solução.

Alguns aspectos não foram aprofundados, principalmente no que diz respeito as variações do problema original de misturas que consistem, por exemplo, na adoção de proporção dos componentes, na inclusão de variáveis do processo e de variáveis matematicamente independentes, devido a amplitude do tema.

O capítulo 7 do trabalho é de grande importância para quem deseja utilizar as técnicas em experimentos com misturas nas diferentes áreas de aplicação. Nele são descritos os passos necessários para poder executar um trabalho nesta área com o auxílio dos aplicativos computacionais disponíveis bem como as interpretações pertinentes para os resultados obtidos.

Em resumo, acredita-se que este trabalho tem consistência e pode ser utilizado como uma fonte de consulta inicial na busca de conhecimentos em experimentos com misturas.

Referências Bibliográficas

- CORNELL, J.A. (1973), Experiment with mixtures: a review. *Technometrics*, 15: 437-455.
- CORNELL, J.A. (1981), *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. 1 ed. New York, John Willey. 301p.
- CORNELL, J. A. (1986), A comparison between two ten-point designs for studying three-component mixture systems, *Journal of Quality Technology*, 18: 1-15.
- CORNELL, J.A. (1990), Embedding mixture experiments inside factorial experiments. *Journal of Quality Technology*, 22: 256-276.
- CROISER, R.B. (1984), Mixture experiments: Geometry and Pseudo-components, *Technometrics*, 26: 209-216.
- GORMAN, J. W. e HINMAN J.E. (1962), Simplex lattice designs for multicomponent systems. *Technometrics*, 4: 463-487.
- HEINSMAN, J. e MONTGOMERY, D. (1995), Optimization of a household product formulation using a mixture experiment. *Quality Engineering*, 7: 583-600.
- McLEAN, R. A. e ANDERSON, V. L. (1966), Extreme vertices designs of mixture experiments. *Technometrics*, 8: 447-456.
- MONTGOMERY, D. (1996), *Designs and analysis of experiments*. 4 ed. New York, John Willey.
- MYERS, R. e MONTGOMERY, D. (1995), *Response surface methodology: process and product optimization using designs experiments*. New York. John Willey.
- NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., e BRUNS, R.E. (1996), *Planejamento e otimização de experimentos*, 2 ed., Editora da UNICAMP, Campinas. 299p.
- NIGMAN, A. K., GUPTA, S.C. e GUPTA, S. (1983), A new algorithm for extreme vertices designs for linear mixture models. *Technometrics*, 25: 367-371.
- PASA, G. S. (1996), Método de otimização experimental de formulações. Porto Alegre, (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFRGS)
- PIEPEL, G. F. (1988), Programs for generating extreme vertices and centroids of linearly

- constrained experimental regions. *Journal of Quality Technology*, 20: 125-139.
- PIEPEL, G. F. (1997), Survey of software with mixture experiment capabilities. *Journal of Quality Technology*, 29: 76-85.
- RIBOLDI, J. e NASCIMENTO, L.C.S.C. (1994), Metodologia de superfície de resposta: uma abordagem introdutória. *Cadernos de Matemática e Estatística*, Série B, Nº 25. Porto Alegre.
- SAHRMANN, H.F., PIEPEL, G.F. e CORNELL, J.A. (1987), In search of the optimum Harvey Wallbanger recipe via mixture experiments techniques. *The American Statistician*, 41: 190-194.
- SAS Institute Inc. (1990), SAS/GRAPH[®] Software: Reference, Version 6, First Edition, Volume 2, Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SAS Institute Inc. (1989), SAS/QC[®] Software: Reference, Version 6, First Edition, Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SHEFFÉ, H. (1958), Experiments with mixtures, *Journal of the Royal Statistical Society*, Series B, 20: 344-366.
- SHEFFÉ, H. (1959), Reply to Mr. Quenouille's comments about my paper on mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society*, Series B, 23: 171-172.
- SHEFFÉ, H. (1965), The simplex-centroid design for experiments with mixtures, *Journal of the Royal Statistical Society*, B, 25: 235-263.
- SNEE, R. (1975), Experimental designs for quadratic models in constrained mixture spaces. *Technometrics*, 17: 149-159.
- SNEE, R. e MARQUARDT, D. (1974), Extreme vertices designs for linear mixture models. *Technometrics*, 16:, 399-408.

