# PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

## MODELAGEM DE MISTURAS

**Estudo da composição de membrana para fabricação de eletrodos seletivos**

AUDREY FERRAZ
RICARDO MELLO

# INTRODUÇÃO

- Avaliação das interferências em misturas multicomponentes , que podem ser positivas ou negativas para o processo .

- Conceito Básico :

- Soma das proporções dos diversos componentes é sempre 100%.
- Para modificar a formulação de uma mistura as proporções de cada componente somadas deve ser igual a 1, obedecendo o conceito básico do método.

- Potencial aplicação na ciência , engenharia e industria

# MODELOS:

I) Linear ou Aditivo ( Ex: 2 componentes)

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

II) Quadrático ( Ex: 2 , 3...n componentes)

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2$$

III) Cúbico (Ex: 2 , 3...n componentes)

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{3} b_i x_i + \sum_{i \le j}^{3} \sum_{j}^{3} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i \le j}^{3} \sum_{j \le k}^{3} \sum_{k}^{3} b_{ijk} x_i x_j x_k$$

# EXEMPLO PRÁTICO

Alguns substratos biológicos podem ser analisados com eletrodos seletivos. Uma das partes críticas desses eletrodos é uma membrana, cujas propriedades têm grande influência na sensibilidade analítica do eletrodo. O objetivo do estudo era determinar a composição da membrana que produzisse o maior sinal analítico possível. Os pesquisadores utilizaram um planejamento em rede simplex, para o qual mediram as respostas da Tabela 7.1. As composições das misturas estudadas estão representadas no triângulo da Figura 7.5(a), juntamente com as respostas médias obtidas.

# DADOS EXPERIMENTAIS

**Tabela 7.1** Estudo de membranas para a fabricação de um eletrodo seletivo. Composição das misturas e valores dos sinais analíticos observados. O sinal é a altura do pico, em centímetros.

| $i$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | Sinal | | | $\bar{y}_i$ | $s_i^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 3,2 | 3,0 | | 3,10 | 0,020 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 0,5 | 0,4 | | 0,45 | 0,005 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 0,4 | 0,3 | | 0,35 | 0,005 |
| 4 | 1/2 | 1/2 | 0 | 1,9 | 1,2 | 2,0 | 1,70 | 0,190 |
| 5 | 1/2 | 0 | 1/2 | 3,9 | 4,4 | 4,1 | 4,13 | 0,063 |
| 6 | 0 | 1/2 | 1/2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,27 | 0,003 |

# CÁLCULO DO EXEMPLO

- Definido o modelo quadrático  3 componentes

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2$$

- Fazendo um rearranjo matemático  de acordo com o conceito básico do método , obtemos a formula reduzida :

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_{12}^* x_1 x_2$$

Aplicando as condições de contorno:

$$\text{Se}: \begin{cases} x_1 = 1 \Rightarrow x_2 = x_3 = 0 & , b_1^* = y_1 \\ x_2 = 1 \Rightarrow x_1 = x_3 = 0 & , b_2^* = y_2 \\ x_3 = 1 \Rightarrow x_1 = x_2 = 0 & , b_3^* = y_3 \end{cases}$$

$$x_1 = x_2 = \frac{1}{2}, \quad x_3 = 0 \Rightarrow b_{12}^* = 4y_{12} - 2b_1^* - 2b_2^*$$

$$x_1 = x_3 = \frac{1}{2}, \quad x_2 = 0 \Rightarrow b_{13}^* = 4y_{13} - 2b_1^* - 2b_3^*$$

$$x_2 = x_3 = \frac{1}{2}, \quad x_1 = 0 \Rightarrow b_{23}^* = 4y_{23} - 2b_2^* - 2b_3^*$$

# Calculando através das equações de contorno:

Substituindo nas Equações 7.15 as médias das respostas observadas para cada mistura, chegamos aos seguintes valores para os coeficientes do modelo quadrático:

$b_1^* = 3{,}10 \qquad b_{12}^* = -0{,}30$

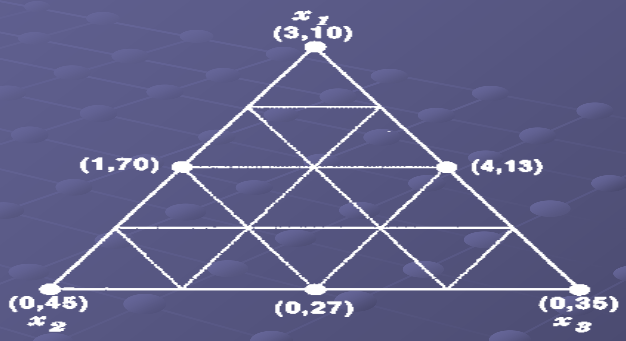
$b_2^* = 0{,}45 \qquad b_{13}^* = 9{,}62$

$b_3^* = 0{,}35 \qquad b_{23}^* = -0{,}52$

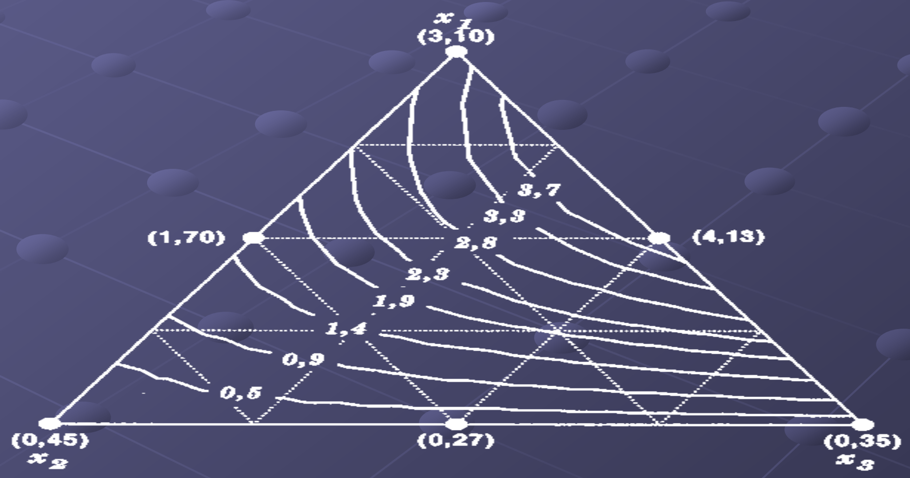
O alto valor do coeficiente $b_{13}^*$ sugere imediatamente uma forte interação sinérgica entre os componentes 1 e 3. No entanto, manda a boa prática estatística que só tentemos interpretar os resultados depois de ter uma estimativa de sua margem de erro. Como os ensaios foram repetidos, podemos usar as variâncias observadas nas respostas de cada ensaio (última coluna da Tabela 7.1) para obter uma estimativa conjunta da variância de uma resposta individual. Daí, por meio da Equação 5.30, chegamos a estimativas dos erros padrão dos coeficientes. Com elas podemos finalmente escrever a equação completa do modelo ajustado:

$$\hat{y} = \underset{(\pm 0{,}17)}{3{,}10x_1} + \underset{(\pm 0{,}17)}{0{,}45x_2} + \underset{(\pm 0{,}17)}{0{,}35x_3} - \underset{(\pm 0{,}75)}{0{,}30x_1x_2} + \underset{(\pm 0{,}75)}{9{,}62x_1x_3} - \underset{(\pm 0{,}75)}{0{,}52x_2x_3} \,.$$

# GRÁFICOS :




(a)




(b)

**Figura 7.5** (a) Planejamento em rede simplex e sinais analíticos médios observados para as misturas representadas pelos pontos. (b) Curvas de nível do modelo quadrático do sinal analítico, Equação 7.16.

# TABELA ANOVA:

**Tabela 7.2** Análise da variância para o ajuste dos modelos quadrático e cúbico especial aos dados da Tabela 7.1, acrescidos dos resultados observados para a mistura com $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$ (respostas em duplicata com média de 3,50 cm), o que eleva o número total de observações para dezessete. Os valores em parênteses se referem ao modelo cúbico especial.

| Fonte de variação | Soma Quadrática | Nº de g. l. | Média Quadrática |
|---|---|---|---|
| Regressão | 37,96 (*40,06*) | 5 (*6*) | 7,59 (*6,68*) |
| Resíduos | 2,66 (*0,56*) | 11 (*10*) | 0,24 (*0,06*) |
| Total | 40,62 | 16 | |

Os valores de $MQ_R/MQ_r$ são 31,63 e 111,33 para os modelos quadrático e cúbico especial, respectivamente. Como já sabemos, eles devem ser comparados com os valores de $F_{5,11}$ e $F_{6,10}$. No nível de 99% de confiança esses valores são apenas 5,32 e 5,39, o que mostra que ambos os modelos são altamente significativos. O valor superior para o modelo cúbico indica que ele explica uma percentagem de variância maior, mas também devemos levar em conta que ele tem um parâmetro a mais, e que um modelo com mais parâmetros necessariamente explicará uma soma quadrática maior.

# CÁLCULO DE F:

Consideremos o caso geral de dois modelos quaisquer, I e II, onde II tem $d$ parâmetros a mais que I. O modelo I deixa uma soma quadrática residual $SQ_{r,I}$, que é reduzida a $SQ_{r,II}$ quando os $d$ termos adicionais são introduzidos. A relação de interesse será

$$\boxed{F = \frac{\left(SQ_{r,I} - SQ_{r,II}\right)/d}{MQ_{r,II}}} \quad (7.21)$$

No nosso exemplo, I é o modelo quadrático, II é o modelo cúbico especial e $d = 1$. Teremos simplesmente

$$F = \frac{SQ_{r,quad} - SQ_{r,cub}}{MQ_{r,cub}},$$

onde os índices *quad* e *cub* indicam os modelos quadrático e cúbico especial. Utilizando os valores da Tabela 7.2 temos

$$F = \frac{2{,}66 - 0{,}56}{0{,}06} = 35{,}0 \longrightarrow \boxed{F = 2{,}66 \;/\; 0{,}24 = 11}$$

Comparando este resultado com $F_{1,10} = 10{,}0$ (99% de confiança), podemos concluir que o modelo cúbico especial é de fato melhor que o modelo quadrático, para os dados do nosso exemplo.

$$\boxed{F_{1,11} = 9{,}65 \text{ ( 99\% confiança)}}$$

# CONCLUSÃO

**Proposta de Mistura Ideal**

**Avaliando a equação completa do modelo ajustado concluímos que somente os coeficientes $b_1^*$ e $b_{13}^*$**

Tem valores muitos superiores aos seus respectivos erros padrão. O Modelo nos diz que a presença do componente 1 na mistura leva sinais analíticos mais intensos e que o componente 3 tem interação sinérgica com o componente 1.

Aplicando a formula reduzida do modelo :

$$\hat{y} = 3{,}10x_1 + 9{,}62x_1x_3$$

A proporção dos componentes 1 e 3 será de 66% e 34% respectivamente.

**Teste F**

Através dos resultados obtidos verificamos ( teste F) que o modelo quadrático atende para este processo.

Recomendamos fazer através do modelo cúbico,  afim de buscar um melhor ajuste.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Como fazer experimentos** , Barros Neto,B. et al. Editora Unicamp, 2003 , ed 2.