

2 Experimentos com Mistura

Neste capítulo são apresentados tópicos para planejamento e análise de Experimentos com Mistura (EM) com uma aplicação real. Formulações de EM são comumente encontradas nas indústrias químicas, farmacêuticas, de alimentos e em outros setores industriais. Nesses experimentos, os fatores são proporções dos componentes de uma mistura e a resposta é uma variável que caracteriza a qualidade do produto, assumida como sendo função da proporção dos componentes. Nesses experimentos, a soma das proporções dos componentes é sempre igual a um.

Sejam x_i , as variáveis que representam as proporções dos q componentes da mistura. Tem-se então:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1; \quad x_i \geq 0; \quad i = 1, \dots, q \quad (2.1)$$

As restrições apresentadas na Equação (2.1) são mostradas graficamente na Figura 1, para o caso de uma mistura de dois e três componentes. A região factível da mistura de dois componentes é representada por um segmento de reta e para o caso de mistura de três componentes é representada por um triângulo.

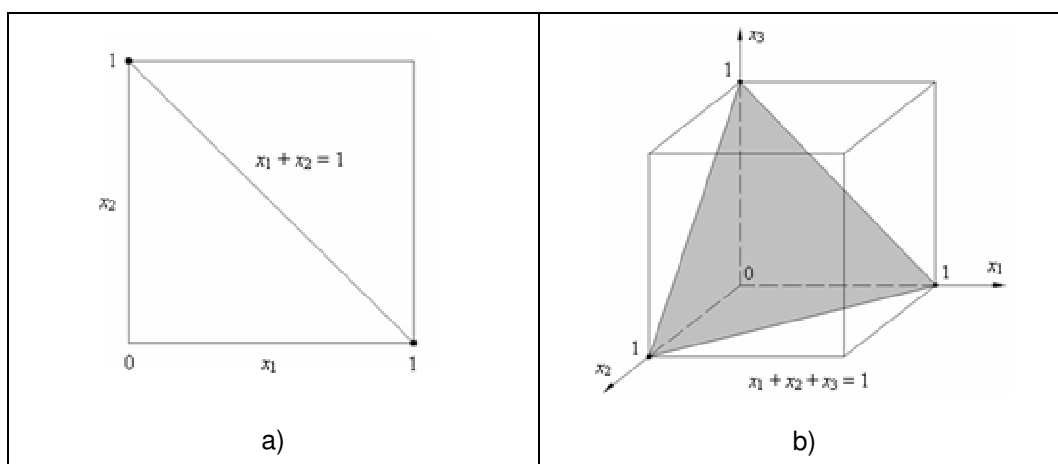


Figura 1 - Espaço fatorial restrito para misturas com a) 2 e b) 3 componentes

No caso de experimentos com misturas de três componentes, a região experimental restrita pode ser representada com a utilização de um sistema de coordenadas trilinear, como mostrado na Figura 2.

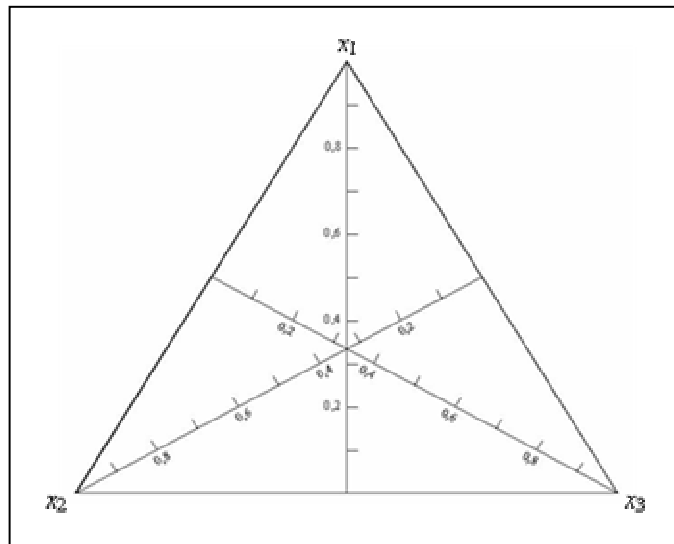


Figura 2 - Sistema de coordenadas trilinear

Cada lado do triângulo corresponde a uma mistura binária e os vértices dos triângulos correspondem às formulações de componentes puros. No interior do triângulo, estão situadas as possíveis misturas ternárias. Neste caso, são necessárias apenas duas dimensões para representar graficamente o experimento. Como cada componente é representado por um vértice, uma figura geométrica com três vértices e duas dimensões, ou seja, um triângulo equilátero, representa o espaço fatorial restrito de uma mistura ternária.

Ao modificar a formulação no sentido de alterar as propriedades de uma determinada mistura em estudo, as novas proporções devem continuar obedecendo às restrições apresentadas na Equação (2.1). Devido a essas restrições, as metodologias adotadas em projetos de experimentos com mistura devem ser adaptadas para possibilitar o trato de problemas dessa natureza. Esses métodos modificados têm encontrado uma larga aplicação na ciência, na engenharia e na indústria.

Cornell (2002) é a principal referência sobre EM. Nela pode-se encontrar uma exposição abrangente e detalhada. Myers & Montgomery (2002) dedicam os Capítulos 12 e 13 a EM, constituindo uma boa introdução ao assunto. Piepel (2004) sumariza a pesquisa relacionada com experimentos com mistura durante um período de 50 anos, que vai de 1955 até 2004. Prescott *et al.* (2002) propõem um modelo quadrático alternativo ao modelo quadrático aos modelos tradicionalmente usados em EM (modelos de Scheffé).

2.1. Modelos de Scheffé para Experimentos com Mistura

Os modelos recomendados para EM são os polinômios canônicos de Scheffé (Sheffé, 1958). O Modelo Quadrático de Scheffé tem a seguinte forma:

$$Q(\boldsymbol{\beta}, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.2)$$

onde os β 's são os coeficientes dos parâmetros do modelo.

Note que este modelo não possui o termo independente, uma vez que ele é eliminado por uma simplificação proveniente da restrição básica de EM apresentada na Equação (2.1).

O Modelo Cúbico de Scheffé tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} C(\boldsymbol{\beta}, \mathbf{x}) = & \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \\ & + \sum_{i<j}^q \beta_{i-j} x_i x_j (x_i - x_j) \end{aligned} \quad (2.3)$$

O Modelo Cúbico Especial de Scheffé é igual ao Modelo Cúbico, excluindo os termos $\sum_{i<j}^q \beta_{i-j} x_i x_j (x_i - x_j)$.

2.2. Modelos para Experimentos com Mistura com Variável de Folga

Cornell (2000) diz que alguns pesquisadores estão tendo sucesso com a utilização de variável de folga (*slack-variable*) em EM. Cornell (2000), Cornell (2002, Capítulo 6), Cornell & Gorman (2003) e Khuri (2005) fazem estudos comparativos entre modelos ao qual denominam modelos com variável de folga e os modelos de Scheffé. Além disso, o software Design-Expert[®] oferece a opção de ajustar modelos com variável de folga.

A idéia de utilizar uma variável de folga se apóia na propriedade fundamental de EM, ou seja, que as proporções dos componentes da mistura não são independentes. Em uma mistura de q componentes, conhecendo a proporção dos $(q - 1)$ primeiros componentes, pode-se determinar também a proporção do componente q , já que $x_q = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{q-1}$.

Cada grau de modelo expresso pela forma canônica de Scheffé possui uma forma de modelo equivalente com variável de folga. Definindo arbitrariamente x_q como a variável de folga (*slack-variable*), pode-se reescrever o Modelo Quadrático de Scheffé, apresentado na Equação (2.2), na forma de variável de folga.

$$Q(\mathbf{a}, \mathbf{x}) = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{q-1} \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^{q-1} \alpha_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^{q-1} \alpha_{ij} x_i x_j \quad (2.4)$$

Comparando a Equação (3.1) com a Equação (2.2), pode-se concluir que $\alpha_0 = \beta_q$, $\alpha_i = \beta_i - \beta_q + \beta_{iq}$, $\alpha_{ii} = -\beta_{iq}$ e $\alpha_{ij} = \beta_{ij} - (\beta_{iq} + \beta_{jq})$.

Pode-se também escrever o Modelo Cúbico Especial para EM com variável de folga como segue:

$$\begin{aligned} C(\mathbf{a}, \mathbf{x}) = & \alpha_0 + \sum_{i=1}^{q-1} \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^{q-1} \alpha_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^{q-1} \alpha_{ij} x_i x_j + \\ & + \sum_{i < j < k}^{q-1} \alpha_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i < j}^{q-1} \alpha_{ijj} x_i x_j (x_i + x_j) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Para cada grau de modelo para EM de q componentes, pode-se considerar q possibilidades de variável de folga. A escolha de qual componente deve ser designado como variável de folga não é claramente apresentado na literatura.

Algumas escolhas de variável de folga apresentadas na literatura estão no componente com o maior campo de variação $R_i = U_i - L_i$, sendo L_i o limite inferior (*lower limit*) e U_i o limite superior (*upper limit*) da proporção do i -ésimo componente da mistura, ou no componente cuja proporção x_i é maior que a dos outros, ou no componente mais inerte ou inativo. No entanto, estes critérios podem levar a uma escolha equivocada da variável de folga. (Cornell, 2000)

Em EM é muito comum ter um ou mais componentes com um campo de variação da proporção (R_i) muito pequeno, o que resulta numa região experimental altamente restrita, gerando colinearidade (ou quase dependência linear) entre as colunas da matriz \mathbf{X} da Equação (2.9).

Uma forma de reduzir a colinearidade é eliminar do modelo completo os termos que contribuem significativamente para o aumento dela. Além disso, a utilização de variáveis de folga pode contornar melhor o problema de colinearidade e, conseqüentemente, levar à obtenção de modelos melhores que os modelos de Scheffé. (Khuri, 2005)

2.3. Pseudocomponentes

Em experimentos com mistura, pode haver a necessidade de restringir a proporção de um ou mais componentes, que, por motivos técnicos ou práticos, podem não varrer todas as proporções possíveis, que correspondem ao intervalo fechado entre 0 e 1. Com isso, o novo espaço experimental passa a ser uma sub-região do espaço original. Essas restrições dos componentes, que são muito comuns nos casos industriais, podem ser superiores, inferiores ou uma combinação dos dois tipos e serão discutidas a seguir.

Os limites superiores e/ ou inferiores nas proporções são representados da seguinte forma:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1; \quad i = 1, \dots, q \quad (2.6)$$

onde L_i é o limite inferior e U_i é o limite superior da proporção do componente i .

A Figura 3 ilustra um caso de experimento com mistura de três componentes com restrições inferiores nas proporções dos três componentes e um caso de com quatro componentes com restrição superior na proporção de apenas um componente.

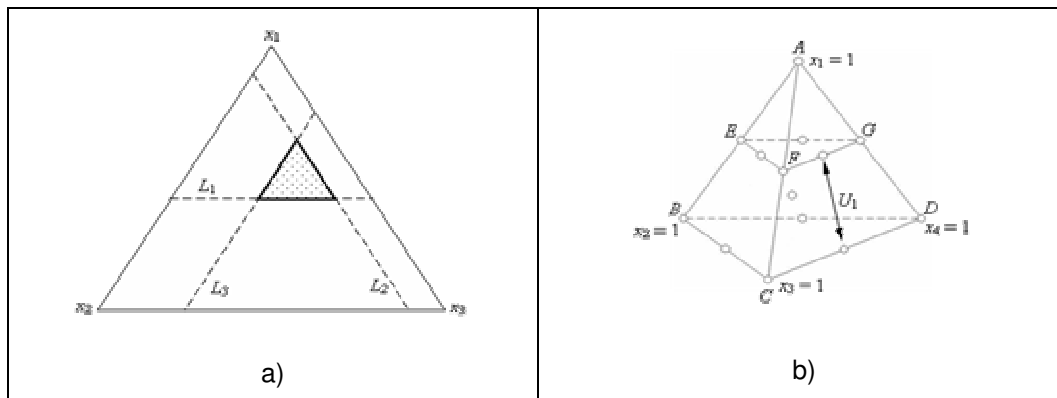


Figura 3 - Restrições a) inferiores e b) superiores nas proporções dos componentes

Quando são estabelecidos os limites inferior e superior para as proporções de uma mistura, a região de experimentação fica reduzida a uma sub-região da região original. Nesses casos pode-se redefinir as coordenadas da sub-região em termos de “pseudos” componentes. Os pseudocomponentes são definidos em função dos componentes originais e de um dos limites (inferior ou superior). Têm-se então dois tipos de pseudocomponentes: os L-pseudocomponentes relativos ao limite inferior e os U-pseudocomponentes relativos ao limite superior. Segundo

Cornell (2002), a principal razão para utilizar pseudocomponentes é que usualmente torna-se mais fácil planejar o experimento e ajustar o modelo.

Myers & Montgomery recomendam o uso de pseudocomponentes para ajustar modelos de mistura quando há restrições nos componentes, o que acarreta moderados a altos níveis de multicolinearidade. Geralmente, um modelo de mistura que utiliza pseudocomponentes terá menores níveis de multicolinearidade do que o mesmo modelo com os componentes originais. (Myers & Montgomery, 2002).

Os L-pseudocomponentes são definidos como (Cornell, 2002):

$$v_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L}; \quad i = 1, 2, \dots, q \tag{2.7}$$

onde $L = \sum_{i=1}^q L_i$.

Para se obter componentes originais (x_i), basta utilizar a relação invertida da Equação (2.7):

$$x_i = L_i + (1 - L)v_i \tag{2.8}$$

Os U-pseudocomponentes, são definidos como (Cornell, 2002):

$$u_i = \frac{U_i - x_i}{U - 1}, \quad i = 1, 2, \dots, q \tag{2.9}$$

onde $U = \sum_{i=1}^q U_i$.

Para se calcular os respectivos componentes originais (x_i), inverte-se a Equação (2.9), obtendo-se a seguinte relação:

$$x_i = U_i - (U - 1)u_i \tag{2.10}$$

Quando há a presença de restrições superiores e inferiores simultaneamente, a escolha de utilização de L-pseudocomponentes, v_i , ou U-pseudocomponentes, u_i , depende da forma da região experimental. Quando $(1 - L) < (U - 1)$, opta-se pelos L-pseudocomponentes, e quando $(1 - L) \geq (U - 1)$, opta-se pelos U-pseudocomponentes (Cornell, 2002).

Como será visto na Seção 2.5, serão utilizados pseudocomponentes com a finalidade de reduzir a multicolinearidade, uma vez que o experimento apresentado possui simultaneamente restrições superiores e inferiores. Ademais,

serão utilizados os L-pseudocomponentes, uma vez que no experimento em questão tem-se que $(1 - L) < (U - 1)$.

2.4. Experimento Gerado Computacionalmente

Quando a região experimental restrita fica distorcida em relação ao espaço fatorial original, recomenda-se a utilização de algoritmos computacionais para a escolha da localização dos pontos experimentais sobre a região experimental resultante. Para a escolha da localização destes pontos experimentais, muitos pacotes computacionais utilizam os critérios de otimização alfabética (A-otimização, D-otimização, G-otimização, V-otimização), sendo o critério D-otimização o mais conhecido e o mais utilizado dentre eles.

No caso de experimentos com misturas, os algoritmos que utilizam algum critério de otimização requerem:

- um conjunto razoável de pontos candidatos, dos quais serão selecionados os pontos experimentais;
- um método conveniente para calcular as coordenadas desses pontos num espaço fatorial restrito; e
- um procedimento sistemático ou um conjunto de regras para a seleção dos pontos. (Myers & Montgomery, 2002)

2.4.1. Escolha dos Pontos Candidatos

Pontos candidatos são os pontos, escolhidos previamente sobre a região experimental resultante, candidatos a compor o conjunto de pontos experimentais, os quais devem ser selecionados segundo um determinado critério. Baseado em experiências práticas, Myers & Montgomery (2002) recomendam o seguinte:

- **Modelo Linear:** os pontos candidatos devem incluir os vértices da região, os pontos médios das arestas, o centróide geral e os pontos axiais localizados nos pontos médios entre o centróide geral e os vértices.

- **Modelo Quadrático:** os pontos candidatos devem incluir os vértices da região, os pontos médios das arestas, os centróides dos planos das restrições, o

centróide geral e os pontos axiais localizados nos pontos médios entre o centróide geral e os vértices.

- **Modelo Cúbico ou Cúbico Especial:** os pontos candidatos devem incluir os vértices da região, os terços das arestas, os centróides do plano das restrições, o centróide geral e os pontos axiais localizados nos pontos médios entre o centróide geral e os vértices.

Entretanto, se pode utilizar uma outra combinação de pontos candidatos diferente desta recomendação.

2.4.2. Critérios de Seleção

Uma vez definido o conjunto apropriado de pontos candidatos, pode-se, então, utilizar um algoritmo computacional para a escolha dos pontos experimentais segundo um determinado critério.

Para n observações, o modelo linear geral das fórmulas de estimação possui a seguinte representação matricial:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2p} \\ x_{31} & x_{32} & \cdots & x_{3p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \vdots \\ \beta_p \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \tag{2.11}$$

onde, \mathbf{y} é um vetor ($n \times 1$) das observações, \mathbf{X} é uma matriz ($n \times p$), $\boldsymbol{\beta}$ é um vetor ($p \times 1$) dos coeficientes e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é um vetor ($n \times 1$) dos erros aleatórios. No modelo linear clássico, $\boldsymbol{\varepsilon}$ é considerado com distribuição normal multivariada, ou seja, $\boldsymbol{\varepsilon} \sim N(\mathbf{0}, \mathbf{I}\sigma^2)$.

Note que a matriz \mathbf{X} não possui a coluna identidade relativa ao termo independente do modelo de regressão linear, pois os polinômios canônicos de Scheffé não possuem esse termo.

Se $p > q$, as $(p - q)$ colunas restantes da \mathbf{X} são correspondentes aos termos do produto cruzado entre as proporções dos q componentes.

Os elementos da matriz $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ correspondem às estimativas dos elementos da matriz $\boldsymbol{\beta}$ pelo método dos mínimos quadrados, que são dados por:

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (2.12)$$

A matriz de variância e covariância dos elementos de $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ é dada por:

$$\text{var}(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = \sigma^2 (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \quad (2.13)$$

A predição da resposta em um ponto qualquer \mathbf{x} possui a notação $\hat{y}(\mathbf{x})$ e sua variância pode ser obtida por:

$$\text{var}[\hat{y}(\mathbf{x})] = \sigma^2 \mathbf{x}'(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{x} \quad (2.14)$$

onde no lado direito da Equação (2.14), o vetor \mathbf{x}' de dimensão $(1 \times p)$ contém os valores das proporções dos q componentes e os $(p - q)$ termos do produto cruzado no ponto.

De um ponto de vista prático, a utilização dos critérios de otimização alfabética (A-otimização, D-otimização, G-otimização e V-otimização) na seleção dos pontos candidatos implica na minimização de várias funções de $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$, pois, de acordo com Cornell (2002):

- **A-otimização** busca minimizar o traço de $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$, levando à minimização da variância média dos elementos de $\hat{\boldsymbol{\beta}}$.

- **D-otimização** busca maximizar o determinante de $(\mathbf{X}'\mathbf{X})$, ou minimizar o determinante de $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$. Se os erros forem normalmente distribuídos com variância constante, o experimento D-ótimo minimiza o volume do elipsóide de confiança para os parâmetros desconhecidos da Equação (2.11).

- **G-otimização** busca minimizar a máxima variância da predição da resposta, $\max\{d = \sigma^2 \mathbf{x}'(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}\}$, sobre um conjunto específico de pontos do design.

- **V-otimização** busca minimizar o valor médio de d sobre um conjunto específico de pontos do design.

O software Design-Expert[®] utiliza o critério D-otimização para a escolha dos pontos experimentais, partindo de um conjunto pré-definido de pontos candidatos.

2.5. Exemplo 1

Este experimento é parte do experimento apresentado no Exemplo 3 apresentado na Seção 4.4. O misto químico em estudo é parte componente de um subsistema de um mecanismo para retardar o acionamento de um motor foguete. Os componentes da mistura são Zarfesil (x_1), Vidro Moído (x_2) e Nitrocelulose (x_3), com as seguintes restrições nas proporções:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

$$0,77 \leq x_1 \leq 0,81$$

$$0,14 \leq x_2 \leq 0,18$$

$$0,05 \leq x_3 \leq 0,07$$

Conforme apresentado na Seção 2.3, quando há a presença de restrições superiores e inferiores simultaneamente, escolhe-se os L-pseudocomponentes se $(1-L) < (U-1)$. No caso em questão, optou-se pelos L-pseudocomponentes, já que $(1-L) = 0,04$ e $(U-1) = 0,06$, pois o efeito das restrições inferiores na região experimental é maior do que o das restrições superiores.

Na Tabela 1 é apresentado o planejamento experimental do misto de retardo, bem como as respostas dos experimentos.

Tabela 1 - Experimento do misto de retardo D-ótimo

Run	x_1	x_2	x_3	v_1	v_2	v_3	Tempo (s)
1	0,77	0,18	0,05	0	1	0	12,9
2	0,79	0,16	0,05	0,5	0,5	0	7,3
3	0,77	0,18	0,05	0	1	0	13,7
4	0,81	0,14	0,05	1	0	0	7,2
5	0,7825	0,1525	0,065	0,3125	0,3125	0,375	10,7
6	0,79	0,16	0,05	0,5	0,5	0	8,7
7	0,79	0,14	0,07	0,5	0	0,5	5,9
8	0,81	0,14	0,05	1	0	0	5,6
9	0,79	0,14	0,07	0,5	0	0,5	6,1
10	0,8	0,14	0,06	0,75	0	0,25	6,0
11	0,77	0,16	0,07	0	0,5	0,5	7,3
12	0,8	0,14	0,06	0,75	0	0,25	6,8
13	0,77	0,16	0,07	0	0,5	0,5	5,6

Considerando o modelo cúbico de Scheffé foi ajustado o seguinte modelo:

$$\hat{y} = 6,47v_1 + 13,301v_2 + 5,67v_3 - 7,53v_1v_2 - 12,13v_2v_3 + 124,39v_1v_2v_3 \quad (2.15)$$

Na Tabela 2 são apresentados os resultados do teste t para o Modelo (2.15). Analisando a coluna “ p -valor” da Tabela 2, conclui-se que os termos do modelo ajustado são significativos, já que todos os p -valores são menores que 0,05.

Tabela 2 - Teste do Modelo (2.15)

	estimativa dos coeficientes	desvio-padrão	t -valor	p -valor
v_1	6,46667	0,512831	12,610	0,0000
v_2	13,3000	0,561779	23,675	0,0000
v_3	5,66667	1,23506	4,588	0,0025
v_1v_2	-7,53333	2,71365	-2,776	0,0275
v_2v_3	-12,1333	3,52327	-3,444	0,0108
$v_1v_2v_3$	124,395	24,0340	5,176	0,0013

Myers & Montgomery (2002) recomendam a utilização dos resíduos *studentized* para a verificação das suposições de normalidade, independência e constância da variância. Os resíduos *studentized* (r_i) são definidos da seguinte forma:

$$r_i = \frac{e_i}{\sqrt{\hat{\sigma}^2(1-h_{ii})}} \quad (2.16)$$

onde $e_i = y_i - \hat{y}_i$ e h_{ii} são os elementos da diagonal da matriz chapéu $\mathbf{H} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'$.

Nas Figuras 4 a 6 são apresentados os gráficos de diagnóstico utilizados na verificação da adequação do modelo ajustado.

No gráfico de probabilidade normal dos resíduos *studentized*, mostrado na Figura 4, pode-se observar que não há indicação de que a suposição de normalidade não deva ser aceita, já que não há pontos muito fora do alinhamento.

Para verificar a suposição de independência, há o gráfico de resíduos *studentized* das observações na ordem em que foram realizados os experimentos (ver Figura 5).

Como os resíduos do gráfico mostrado na Figura 5 estão aleatoriamente distribuídos e sem qualquer tendência evidente que os correlacione, não há razão para se suspeitar que a suposição de independência não seja válida.

Para verificar a aditividade do modelo inerente ao modelo linear, há o gráfico dos resíduos *studentized versus* valores ajustados, mostrado na Figura 6. Como os resíduos mostrados no gráfico da Figura 6 seguem distribuídos aleatoriamente em torno de zero, não há razão para se suspeitar que a suposição de aditividade não deva ser aceita.

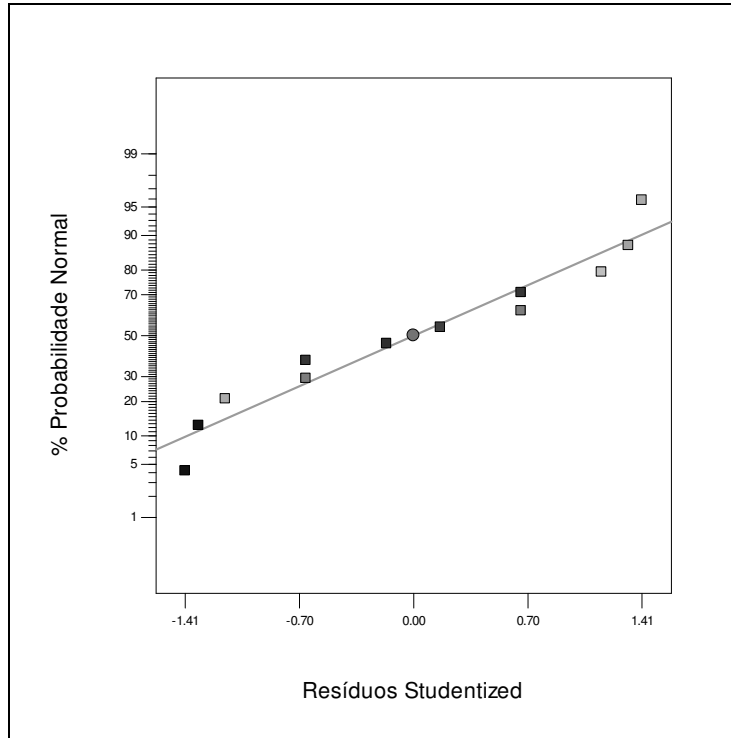


Figura 4 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos *studentized*

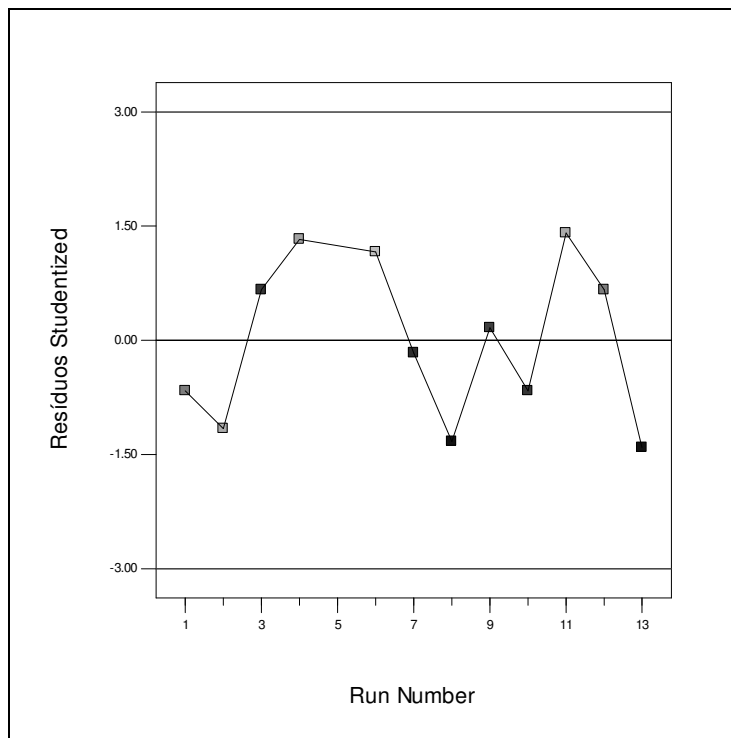


Figura 5 - Gráfico de resíduos *studentized versus* run number

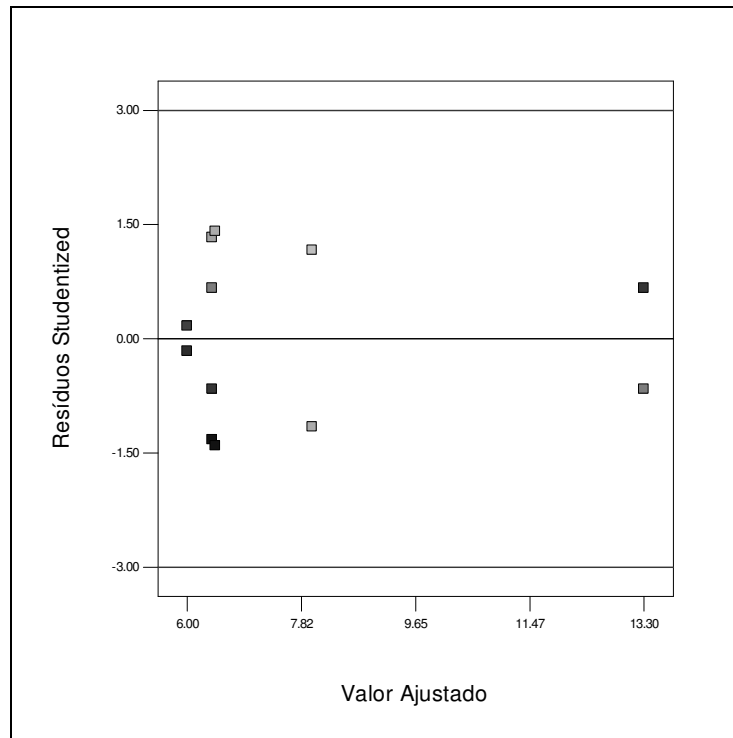


Figura 6 - Gráfico de resíduos *studentized* versus valor ajustado

Com isso, foi verificada a adequação do Modelo (2.15).

O objetivo do experimento é encontrar a formulação ideal de forma que o valor esperado do tempo de queima seja igual a 8 segundos. Tal tempo é o que maximiza o alcance do foguete.

Nas Figuras 7 e 8 são apresentados os gráficos de contorno da previsão da resposta e do desvio-padrão da média de futuras respostas em função dos L-pseudocomponentes, considerando o Modelo (2.15).

Várias formulações podem resultar em futuras previsões da resposta igual a 8 segundos. Por conseguinte, um objetivo desejável é minimizar a variância de uma futura resposta entre as combinações de formulações e variáveis categóricas de processo que resultam num valor esperado da resposta igual a 8 segundos.

Analisando os gráficos das Figuras 7 e 8, pode-se observar que, ao ser superposta a curva de contorno correspondente ao tempo de 8 segundos com as curvas de contorno de desvio-padrão, deve-se obter um desvio-padrão mínimo entre 0,35 e 0,40. Entretanto, deve-se realizar um procedimento de otimização mais rigoroso, similar ao apresentado na próxima seção.

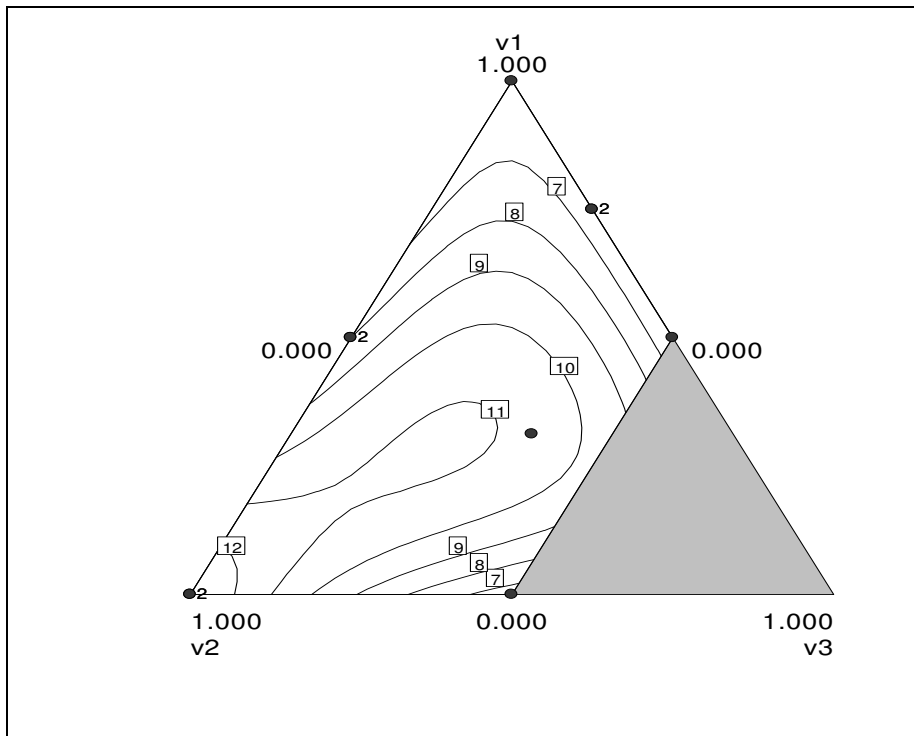


Figura 7 - Gráfico de contorno da previsão da resposta para o Modelo (2.15)

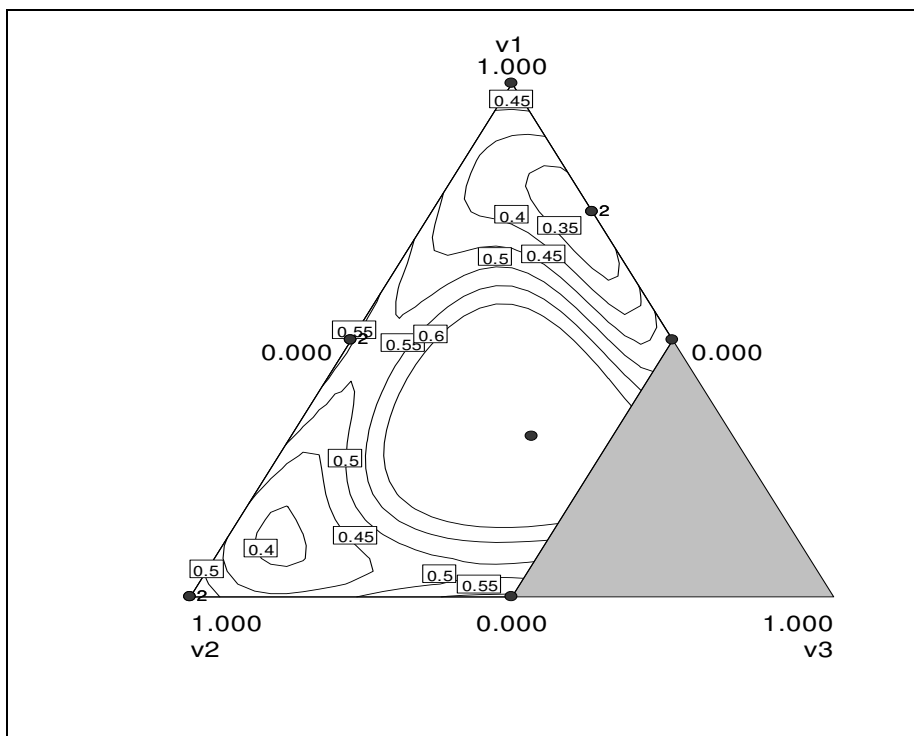


Figura 8 - Gráfico de contorno do desvio-padrão para o Modelo (2.15)