

2 Experimentos com Mistura

Formulações de Experimentos com Mistura (EM) são frequentemente 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, admitida como função da proporção dos componentes. No caso de EM, 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:

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

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 possível 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.

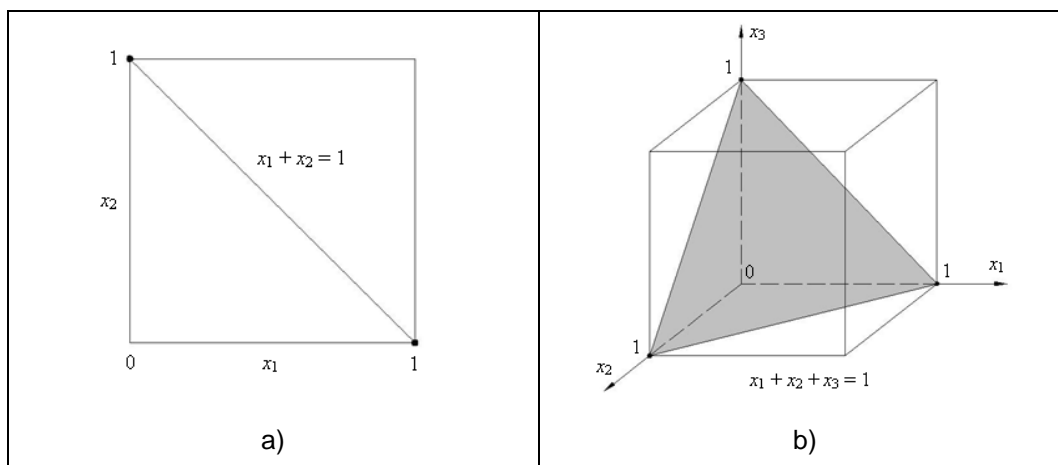


Figura 1 - Região possível de misturas com 2 e 3 componentes (a e b respectivamente)

Em experimentos com misturas de três componentes, a região experimental restrita pode ser representada utilizando um sistema de coordenadas trilinear, como mostrado na Figura 2.

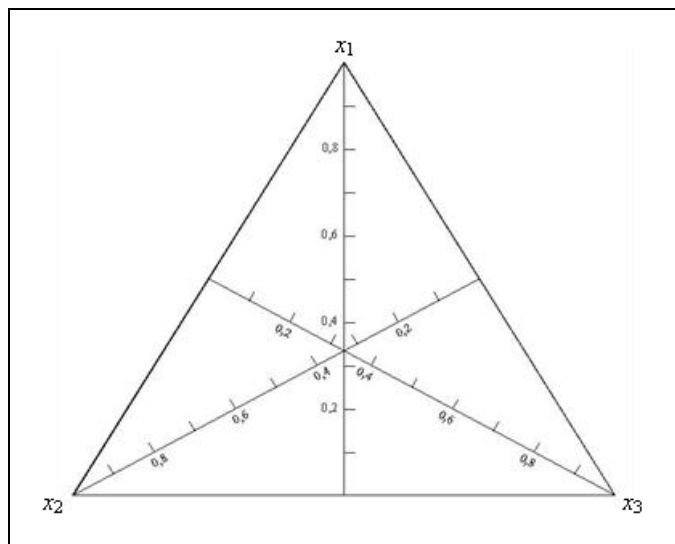


Figura 2 - Sistema de coordenadas trilinear

Cada lado do triângulo representa uma mistura binária e os vértices dos triângulos representam as formulações de componentes puros. No interior do triângulo estão situadas as possíveis misturas ternárias. Utilizando este sistema de coordenadas 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 representa o espaço fatorial restrito de uma mistura ternária.

A principal referência sobre EM é apresentada em Cornell (2002), onde se pode 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, entre os anos de 1955 e 2004.

2.1. Modelos de Scheffé para Experimentos com Mistura

Para a aplicação em EM, os modelos mais utilizados são os polinômios canônicos de Scheffé (Scheffé, 1958). O Modelo Quadrático de Scheffé possui a seguinte forma:

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

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

Observa-se 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 possui a seguinte forma:

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

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. Pseudocomponentes

Nos casos de EM, pode ser necessário restringir a proporção de um ou mais componentes, que, por motivos técnicos ou práticos, podem não contemplar todas as proporções possíveis, que correspondem ao intervalo fechado entre 0 e 1. Sendo assim, 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:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1; \quad i = 1, \dots, q \quad (2.4)$$

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

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

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.

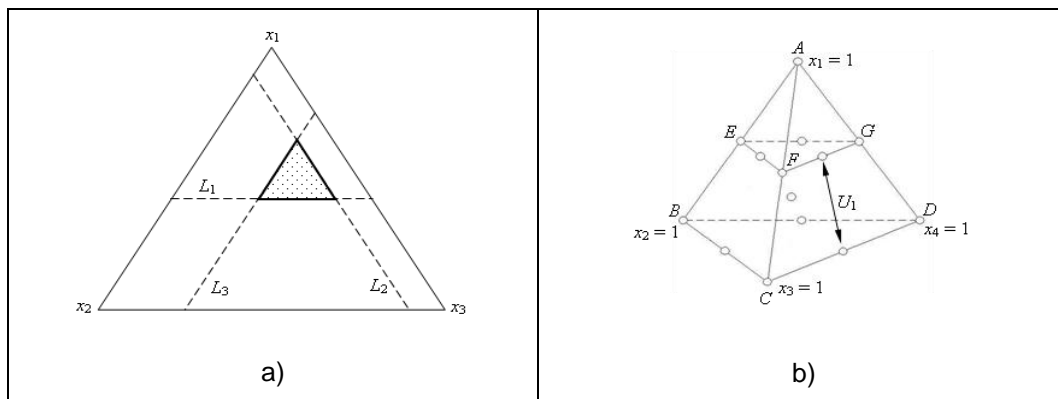


Figura 3 - Restrições a) inferiores e b) superiores nas proporções dos componentes

É recomendado o uso de pseudocomponentes para ajustar modelos de mistura quando há restrições nos componentes, o que pode acarretar de moderados a altos níveis de multicolinearidade entre os níveis dos componentes. 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):

$$v_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L}; \quad i = 1, 2, \dots, q \tag{2.5}$$

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

Para se calcular os respectivos componentes originais (x_i), inverte-se a Equação (2.5), obtendo-se a seguinte relação:

$$x_i = L_i + (1 - L)v_i \tag{2.6}$$

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

$$u_i = \frac{U_i - x_i}{U - 1}, \quad i = 1, 2, \dots, q \tag{2.7}$$

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

Para se calcular os respectivos componentes originais (x_i), inverte-se a Equação (2.7), obtendo-se a seguinte relação:

$$x_i = U_i - (U - 1)u_i \quad (2.8)$$

2.3. Exemplo 1

Este experimento é apresentado por Cornell (2000) e Myers & Montgomery (2002) e servirá de base para o Estudo de Caso 1, apresentado na Seção 4.4.

O problema consiste na formulação de um xampu, no qual Lauril Sulfato (A), Cocamida (B) e Lauramida (C) são os ingredientes do produto e cujos valores de proporção foram variados em um experimento cujo objetivo é estudar a relação entre a altura da espuma e os componentes de mistura. Os três ingredientes compõem 50% do xampu, onde os outros componentes, que foram mantidos fixos em todas as misturas, eram água, perfume e corante. O objetivo do pesquisador foi formular um produto no qual a altura da espuma excedesse 170,0mm. As restrições dos componentes da mistura, onde $A + B + C = 0,5$, são:

$$0,20 \leq A \leq 0,30$$

$$0,07 \leq B \leq 0,10$$

$$0,13 \leq C \leq 0,20$$

Os componentes da mistura A, B e C estão representados nas proporções verdadeiras (*actual components*), devido ao fato de não representarem 100% da mistura, sendo neste caso, 50% dela (Myers & Montgomery, 2002). Sendo assim, transformando os componentes para proporções reais e satisfazendo as restrições conforme a Equação (2.1), tem-se:

$$0,40 \leq x_1 \leq 0,60$$

$$0,14 \leq x_2 \leq 0,20$$

$$0,26 \leq x_3 \leq 0,40$$

Conforme apresentado na Seção 2.2, quando há a presença de restrições superiores e inferiores, recomenda-se a utilização de pseudocomponentes. No exemplo em questão foram utilizados os L-pseudocomponentes e as transformações conforme a Equação (2.5). Em L-pseudocomponentes, têm-se as seguintes restrições para o problema:

$$0,00 \leq v_1 \leq 1,00$$

$$0,00 \leq v_2 \leq 0,30$$

$$0,00 \leq v_3 \leq 0,70$$

Na Tabela 1 é apresentado o planejamento experimental da espuma do xampu, bem como as respostas dos experimentos.

Tabela 1 - Experimento da altura da espuma do xampu em L-pseudocomponentes

Std	Run	v_1	v_2	v_3	Altura (mm)
1	11	1,000	0,000	0,000	152,0
2	12	1,000	0,000	0,000	140,0
3	3	0,700	0,300	0,000	150,0
4	6	0,700	0,300	0,000	145,0
5	5	0,000	0,300	0,700	141,0
6	2	0,000	0,300	0,700	138,0
7	10	0,300	0,000	0,700	153,0
8	4	0,300	0,000	0,700	147,0
9	8	0,850	0,150	0,000	165,0
10	7	0,650	0,000	0,350	170,0
11	1	0,350	0,300	0,350	148,0
12	13	0,750	0,075	0,175	175,0
13	9	0,400	0,075	0,525	163,0

Na Figura 4 tem-se a representação gráfica do projeto de experimento e pontos experimentais.

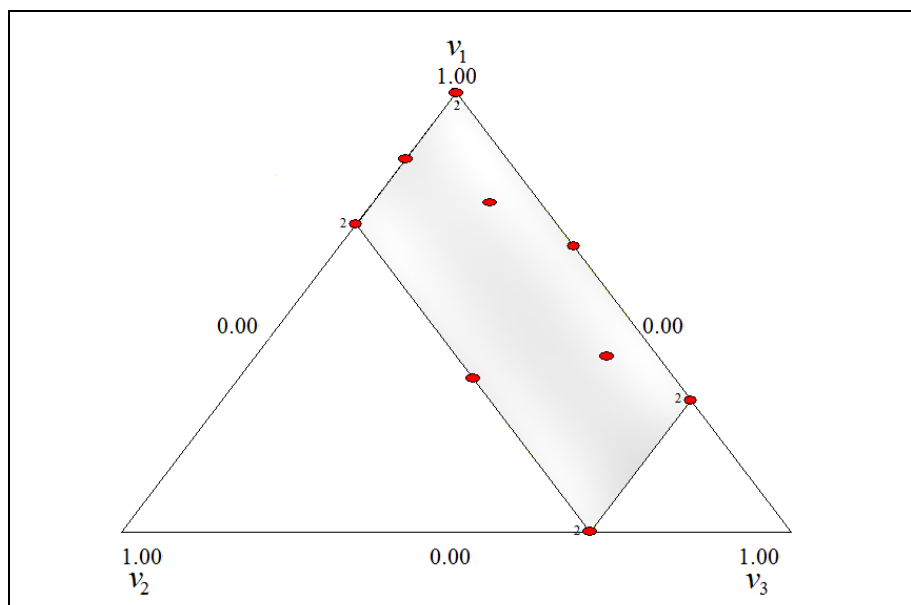


Figura 4 - Experimento da espuma do xampu

Em termos de L-pseudocomponentes, o modelo selecionado por Cornell (2000) é apresentado na Equação (2.9) e o de Myers & Montgomery (2002) na Equação (2.10).

Ressalta-se que os modelos obtidos por Cornell (2000) e Myers & Montgomery (2002) são equivalentes, visto que na Equação (2.9), v_3 foi substituído conforme a restrição básica de EM, apresentado na Equação (2.1):

$$v_3 = 1 - v_1 - v_2.$$

$$\hat{y} = 94,90 + 235,05v_1 + 411,42v_2 - 839,41v_1v_2 - 183,21v_1^2 - 876,64v_2^2 + 524,99v_1v_2(v_1 + v_2) \quad (2.9)$$

$$\hat{y} = 146,74v_1 - 370,32v_2 + 94,90v_3 + 745,43v_1v_2 + 183,21v_1v_3 + 876,64v_2v_3 - 524,99v_1v_2v_3 \quad (2.10)$$

Na Seção 4 será apresentada uma metodologia original de seleção de modelos que permite a obtenção de modelos melhores do que os obtidos por Cornell (2000) e Myers & Montgomery (2002), apresentados nas Equações (2.9) e (2.10), respectivamente.