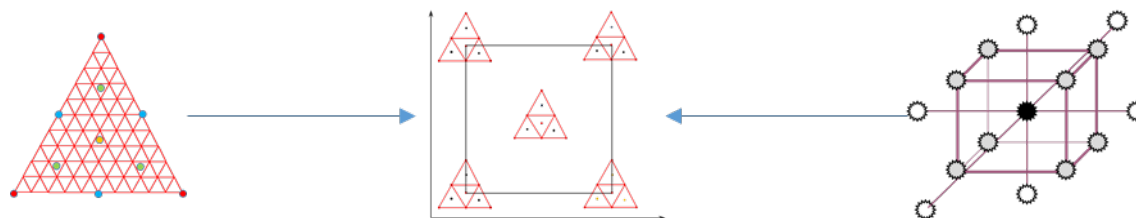


Graphical Abstract



Experiments are essential to generate human knowledge, which is essential for human life.
The creation of human knowledge is fully achieved if the experiment is well planned.
Optimal learning is achieved with practical experiences.

DELINEAMENTO E PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS MONTANDO UM EXERCÍCIO PRÁTICO*

Abel de Oliveira

OGSC Consultoria, Rua Ministro Godoi, 1186, Perdizes, São Paulo – SP, 05015-001, Brasil

aoliveiraquiet@gmail.com

*Resenha resultante da disciplina MPT6006: Delineamento e Análise Planejada de Experimentos

Resumo:

Delineamento de Experimentos (DdE) é particularmente útil no desenvolvimento planejado e organizado de uma avaliação experimental de algo novo. Na disciplina MPT6006 do Programa de Mestrado Profissional do IQ-USP esta técnica é oferecida de modo a tornar os alunos conhecedores dos conceitos e detalhes do DdE, bem como torná-los aptos no emprego da técnica no planejamento do trabalho experimental envolvido nas dissertações. Como complementação dos aspectos teóricos e conceituais fornecidos, foi construído um esquema experimental hipotético que gera dados que permitam aos alunos, exercitar a aplicação do DdE desde sua montagem até a análise estatística dos resultados obtidos, bem como diferentes cenários de abordagem do DdE, tais como Delineamentos Fatoriais Completo, Fracionados, Superfície de Resposta, Triagem e Misturas. A metodologia prática desenvolvida permite, inclusive, determinar modelos matemáticos para que os participantes possam experimentar diferentes propostas de modelagem e tipos de fatores tanto numéricos como não numéricos.

Palavras-chave: análise estatística, delineamento de experimentos, desenho de experimentos, planejamento experimental, DoE, DdE, Quimiometria

EXPERIMENTAL DESIGN AND PLANNING, SETTING A PRACTICAL EXERCISE

Abstract:

Design of Experiments (DoE) is particularly useful in the planned and organized development of an experimental evaluation of something new. In the MPT6006 class of the Professional MSc Program of IQ-USP this technique is offered in order to make the program's students aware of the concepts

and details of the DoE, as well as making them able to use the technique in planning the experimental work involved in their dissertation development. As a compliment to the theoretical and conceptual aspects provided, a hypothetical experimental scheme was created that generates data that allows the students to exercise the application of the DoE from the assembly to the statistical analysis of the results obtained, as well as different scenarios of approach to the DoE, such as Full Factorial Designs, Fractionated, Response Surface, Screening and Mixtures. The practical methodology developed allows to determine mathematical models so that the participants can experiment with different modeling proposals and types of factors, either numerical or non-numerical effects.

Keywords: statistical analysis, design of experiments, design of experiments, experimental planning, DoE, DdE, Chemometrics

INTRODUÇÃO

Delineamento de Experimentos (DdE) é uma técnica de planejamento de experimentos estatisticamente arquitetados, para que seja viável uma análise estatística subsequente ao planejamento e à realização dos ensaios, de modo que seja feita a quantidade indispensável de experimentos. Entende-se por indispensável, o número de experimentos que não sejam faltantes ou em excesso para que as conclusões do estudo em caso, sejam válidas e devidamente arranjadas para que o espaço experimental em consideração esteja uniforme e simétrico em relação à distribuição dos resultados dos experimentos concebidos. É extremamente aplicável no desenvolvimento de um conhecimento, investigação ou pesquisa de um evento novo ou pouco conhecido. Permite o planejamento experimental em uma ou mais etapas proporcionando no final do estudo uma visão organizada, simples, abrangente, progressiva e cíclica na busca de um conhecimento científico. Possibilita a formulação de um modelo de como se comporta o objeto de estudo. O DdE está fundamentado no método científico, o qual é baseado em várias observações de um evento experimental, visando a criação de um modelo que possibilite a expansão do conhecimento adquirido e que permita a previsão de novas situações experimentais. Uma das consequências naturais é a otimização do processo, seja buscando um Máximo ou Mínimo de uma ou mais respostas derivadas do estudo experimental. Tem sido muito utilizado em ciência aplicada e acadêmica com o objetivo de melhoria de processos em uma ampla escala de aplicações e campos de estudo de desenvolvimento.

Breve histórico do DdE

George Box, no final da década de 30 do século XX, foi um dos mais produtivos construtores do DdE¹. Até o advento dos computadores eletrônicos, um dos maiores obstáculos ao uso amplo de DdE, foi o montante elevado de cálculos exigidos, preponderantemente nos cálculos da análise estatística e o ajuste de modelos usando o método dos assim chamados mínimos quadrados. À partir dos anos 80 houve um avanço significativo nesse particular, porém, só depois do anos 90 e no começo do

século XXI quando programas amigáveis²⁻⁶, isto é, de mais fácil manuseio, que não requeriam que comandos complexos fossem escritos, mas, comandos por toque em botões eletrônicos e rotinas mais palatáveis, foi que o uso de técnicas de DdE difundiu-se mais plenamente. Ainda que até hoje persista uma resistência ao uso do DdE, por outras razões tais como desconhecimento das técnicas, falta de prática, critérios mal estabelecidos, busca de soluções superficiais e imediatas, resistência ao novo, conhecimento profundo (especialista), vocabulário não padronizado e principalmente mudança de cultura voltada para o planejamento, DdE passou a ser uma ferramenta fundamental para pesquisa e desenvolvimento. Mais recentemente o desenvolvimento de algoritmos chamados de D-Optimal só são viáveis com o uso de programas eletrônicos de computação que permitem iterações em frações de segundo. Algumas outras referências⁷⁻¹⁶ propiciam mais informações históricas e detalhes da teoria do DdE.

Fundamentos básicos do DdE

A construção planejada de um experimento requer basicamente o estabelecimento de fatores (ou seja, os parâmetros em investigação que são variados nas experiências) e as respostas (os resultados obtidos e determinados experimentalmente). A replicação de experimentos para determinar-se o erro experimental também é uma condição fundamental e obrigatória (outra barreira). Aparentemente contraintuitivo é o estabelecimento prévio de critérios de confiança, ou seja, antes de se fazer um conjunto de experimentos por DdE temos que propor que nível de confiança é desejado, 99, 95, 90 % ou outro. Para resolver esta questão, basta realizar-se alguns experimentos dentro do espaço experimental em várias réplicas e a partir desta medida de erro – usualmente por cálculo de variância – estabelece-se o critério de confiança.

Conhecendo-se os itens acima mencionados, o número indispensável de experimentos é dado por: $Q=N^f$, onde Q é a quantidade de experimentos e N o número de níveis para cada fator f . Podemos mencionar como exemplo o caso em que se deseja variar Temperatura de 100 a 200°C, Pressão de 2 a 4 atm e Concentração de Reagente A de 0,2 a 0,4 % (m/m), em uma reação em reator buscando o ótimo (máximo) de Rendimento (%), para dois níveis (máximo e mínimo). Assim, para cada um dos três fatores acima mencionados $Q = 2^3 = 8$ experimentos em um delineamento fatorial completo permitindo determinar um modelo polinomial, dito saturado, do tipo:

$$R = I + \beta_T \cdot T + \beta_P \cdot P + \beta_{CRA} \cdot CRA + \beta_{TP} \cdot T \cdot P + \beta_{TCRA} \cdot T \cdot CRA + \beta_{PCRA} \cdot P \cdot CRA + \beta_{TPCRA} \cdot T \cdot P \cdot CRA$$

Verifica-se que com 8 experimentos pode determinar-se 8 parâmetros (1 *Intercepto* e 7 β), mais parâmetros (por exemplo, para termos elevados ao quadrado) exigiram mais experimentos que requerem o uso de uma metodologia chamada de Superfície de Resposta¹⁵.

A tabela 1 ilustra o DdE resultante para $Q = 8$.

Tabela 1 – Exemplo da montagem de um DdE fatorial para um ensaio variando T, P e CRA e para a determinação experimental do rendimento R resultante de cada ensaio

Ensaio	T, °C	P, atm	CRA, %	R, %	T, °C	P, atm	CRA,	Notas			Obs.
	Níveis Não Codificados				Níveis Codificados						
1	100	2	0,2	Y ₁	-1	-1	-1	Fatorial Completo $Y_n(R) = f(X)$ = $f(T, P, CRA)$	Fat. Frac. mín.		Fatores nos Valores Mínimos
2	100	2	0,4	Y ₂	-1	-1	+1			Fat. Frac. máx	Fatores nos Valores Restantes
3	100	4	0,2	Y ₃	-1	+1	-1			Fat. Frac. máx	
4	100	4	0,4	Y ₄	-1	+1	+1		Fat. Frac. mín.		
5	200	2	0,2	Y ₅	+1	-1	-1			Fat. Frac. máx	
6	200	2	0,4	Y ₆	+1	-1	+1		Fat. Frac. mín.		
7	200	4	0,2	Y ₇	+1	+1	-1		Fat. Frac. mín.		
8	200	4	0,4	Y ₈	+1	+1	+1			Fat. Frac. máx	Fatores nos Valores Mínimos
9	250	3	0,3	Y _{9'}	0	0	0		Réplicas		
10	250	3	0,3	Y _{9''}	0	0	0				

Incluimos os assim chamados pontos centrais, nos quais podemos concentrar a execução de réplicas, ainda que não exclusivamente. Eventualmente outras réplicas podem ser realizadas nos demais pontos experimentais.

Por análise de variância (ANOVA) e tabelas de estatística F ou t testa-se a hipótese de que parâmetros β são zero ou não, comparando com o erro do experimento obtido através das réplicas e por ajuste com o melhor modelo polinomial proposto.

Dentro da família de DdE temos o caso dos delineamentos de mistura, que são muito específicos para aplicações em química. Detalhes a respeito de DdE de misturas são encontrados na literatura⁹. Em DdE de misturas a principal característica é que os fatores, chamados componentes q , sempre somam 1 (ou 100%). Geralmente são conhecidos por nomes como simplex, rede, grade ou centróides – os equivalentes aos pontos centrais dos delineamentos fatoriais. Nos centróides é passível de concentrar a execução de réplicas.

Critérios da montagem do exemplo para prática do curso de DdE e demais detalhes

O objetivo da parte prática é possibilitar aos participantes do curso a execução de um experimento para posterior análise e modelagem, sem que sejam requisitados recursos de laboratório ou semelhantes, o que tornaria a parte experimental muito laboriosa e ao mesmo tempo distraindo os participantes da atenção aos elementos fundamentais do planejamento experimental, DdE, análise e modelagem.

Pereira-Filho, E. R, Pereira, F. M. V., Lemos, S. G.¹⁷ desenvolveram um caso de experimento usando chocolates coloridos com o mesmo objetivo de uso em treinamento em um curso de DdE.

Desta forma foi elaborado um planejamento experimental a ser realizado em computador; eventualmente, poderia ser executado usando-se elementos físicos, na possibilidade de tempo disponível, combinando-se um DdE Fatorial Completo, Fatorial Fracionado, Delineamento de Misturas e de Metodologia de Superfície de Resposta, podendo ser avaliados em separado também.

Adicionalmente foi criado um delineamento D-óptimo para comparação com os DdE convencionais, para mostrar como é possível reduzir muito o número de experimentos sem perder qualidade na análise e modelagem.

Ilustrativamente o esquema experimental é apresentado na Figura 1.

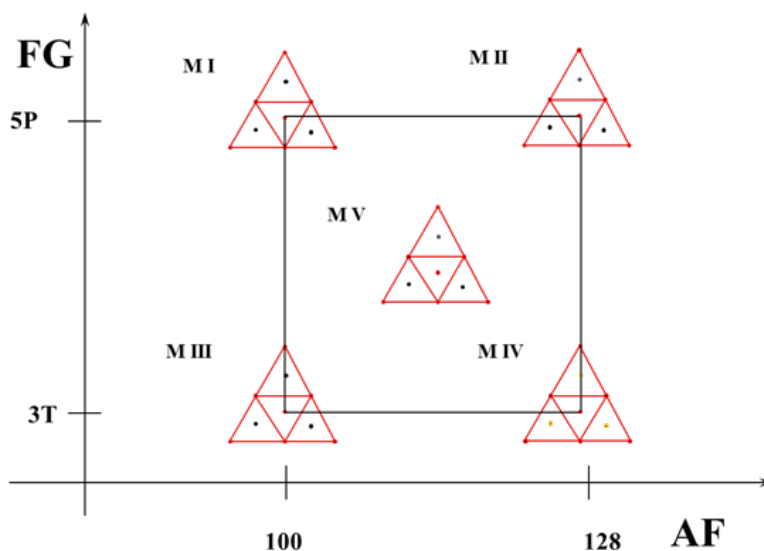


Figura 1 – Ilustração geométrica do DdE completo para o exercício prático apresentado

O DdE visa determinar o número de moedas que podem ser colocadas dentro de figuras geométricas de áreas distintas, como ilustrado na figura 2.

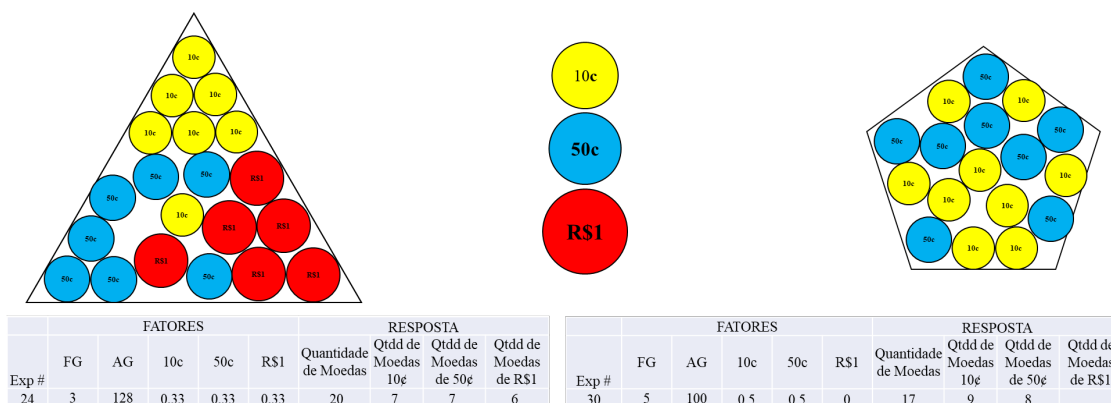


Figura 2 – Exemplo de resultados de experimentos efetuados, com ilustração das montagens obtidas.

Este experimento visa a obtenção de uma equação que permita calcular que condições de moedas, figuras geométricas e respectivas áreas permitem um arranjo com número máximo e mínimo de moedas que caibam nas figuras. Os resultados de ANOVA permitem apresentar para os participantes

que parâmetros estatísticos mínimos podem ser observados (R^2 , R^2_{aj} , Falta de Ajuste, $Prob>F$ e $>t$, etc.) e que critérios de decisão podem ser empregados e seguidos para verificar a qualidade e validade do experimento e do modelo resultante.

Os fatores dos experimentos foram assim definidos:

1. figuras geométricas (FG) são triângulos equiláteros e pentágonos (regulares);
2. áreas das figuras (AF) são de 100 e 128 cm²;
3. moedas de 10¢, 50¢ e R\$1 são as escolhidas;
4. as FG e as moedas são fornecidas na forma de desenhos eletrônicos;
5. para efeito de pontos centrais são ainda fornecidos quadrados de 100, 114 e 128 cm² e triângulos equiláteros e pentágonos com 114 cm²;

Os delineamentos de mistura foram propostos com 10 experimentos chamado de simplex de rede, grade e centróide, ilustrado como abaixo na figura 3;

Desta forma cada mistura em consideração necessita de 13 experimentos no total, sendo que o centróide considera três réplicas adicionais. O fatorial de FG e AF leva a $Q = 2^2 = 4$ experimentos mais 4 adicionais no ponto central com réplicas de 4 experimentos, com um total final de 8 ensaios. Desta forma o total da prática necessita de 104 experimentos (Figura 1). O DdE D-optimal foi construído com ajuda de software³ e necessita de 24 experimentos apenas! A análise do DdE com 104 experimentos versus o DdE D-optimal é realizada demonstrando que os modelos resultantes levam a resultados semelhantes, ou seja, vale a pena a realização de menos experimentos.

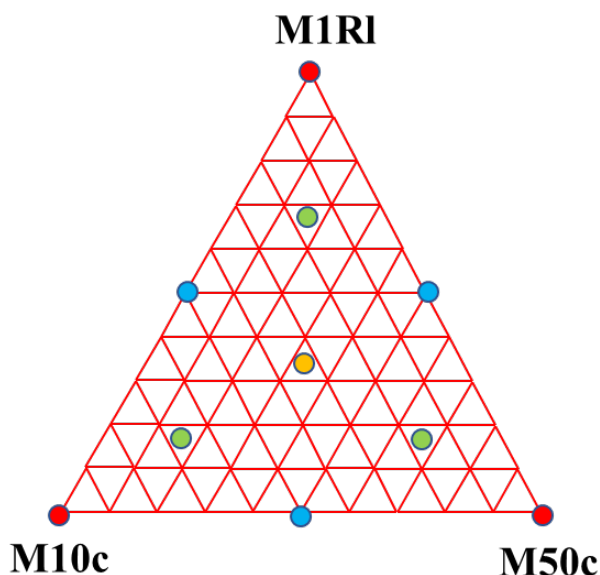


Figura 3 – Ilustração geométrica (gráfico ternário) do DdE de misturas para o exercício prático

A partir do conjunto macro dos experimentos com 104 ensaios pode-se segmentá-los em DdE de misturas unicamente (Figura 2), fatorial completo, fracionado e de metodologia de superfície de resposta (MSR ou DCC, delineamentos compostos no centro) como ilustra a figura 4.

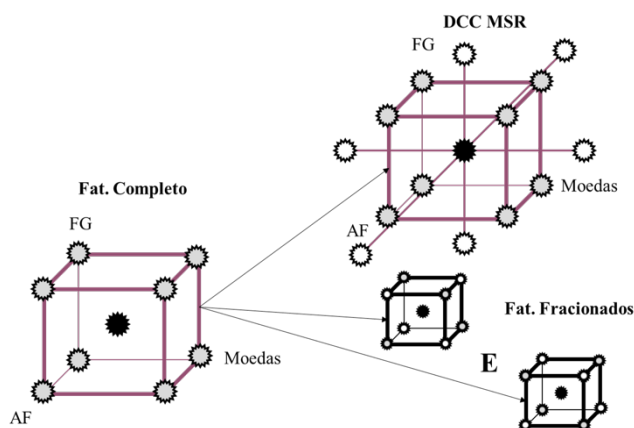


Figura 4 – Ilustração geométrica dos subgrupos de DdE fatoriais para o exercício prático

Resultados obtidos

As partes práticas foram efetuadas como acima descrito. Na tabela 2 são apresentados os estudos de casos avaliados, detalhando o número de experimentos. Na tabela 3 são detalhados os níveis dos fatores.

Tabela 2 – Número de experimentos dos DdE montados para cada caso: Fatorial Completo e Fracionado, de Misturas e Combinação de Fatorial com Mistura.

DdE #	Caso	Número de Experimentos					Total de Experimentos	
		Nos Limites Extremos dos Níveis	DCC	Pontos Centrais	Réplicas no Ponto Central			
I	Fatorial Completo	8	0	1	4		$2^3 + 4 = 8 + 4 =$	12
II	Fatorial Fracionado com experimento com fatores no mínimo (---)	4	0	1	4		$2^2 + 4 = 8 + 4 =$	8
III	Fatorial Fracionado com experimento com fatores no máximo (+++)	4	0	1	4		$2^2 + 4 = 8 + 4 =$	8
IV	Fatorial com Delineamento Composto no Centro (DCC)	8	6	1	4		$2^3 + 6 + 4 = 8 + 6 + 4 =$	18
	Delineamento de Misturas	Simplex Centróide			Réplicas no Centróide			
V	Misturas	9			4		$(3 * 4 * 5) / 6 + 3 =$	13
	Delineamentos Combinados de Mistura e Fatorial	Nos Limites Extremos dos Níveis	Pontos Centrais	Réplicas no Ponto Central	Simplex Centróide	Réplicas no Centróide		
VI	Delineamento de Misturas e Fatorial Completo	4	1	4	9	4	$((3 * 4 * 5) / 6 + 3) * (2^2 + 4) = 13 * 8 =$	104
VII	Delineamento de Misturas e Fatorial D-Optimal	gerado por algoritmo vide tabela z						24

Tabela 3 – Níveis dos fatores dos DdE montados para cada caso: Fatorial Completo e Fracionado, de Misturas e Combinação de Fatorial com Mistura. Ø M significa diâmetro da moeda M, em cm.

Caso		Níveis Fatoriais			Níveis DCC					
DdE #	Fatores	-	0	+	-α00	+α00	0-α0	0+α0	00-α	00+α
I	FG / AG / Ø M	3 / 100 / 2,2	4 / 114 / 2,5	5 / 128 / 2,8						
II	Fatorial FG / AG / Ø M	4 / 100 / 2,2	5 / 114 / 2,5	6 / 128 / 2,8						
III	FG / AG / Ø M	5 / 100 / 2,2	6 / 114 / 2,5	7 / 128 / 2,8						
IV	FG / AG / Ø M	6 / 100 / 2,2	7 / 114 / 2,5	8 / 128 / 2,8	3 / 114 / 2,5	5 / 114 / 2,5	4 / 100 / 2,5	4 / 128 / 2,5	4 / 114 / 2,2	4 / 114 / 2,8
	Delineamento de Misturas	Níveis dos Componentes								
V	10c / 50c / R\$1	0 a 1								
	Delineamentos Combinados de Mistura e Fatorial	Combinação dos acima								
VI										
VII										

Importante mencionar que todos os resultados de quantidade de moedas que podem caber nas figuras de áreas diferentes, são obtidos nos 104 experimentos do DdE # VII e utilizados nos DdE de I até VI para ilustrar os diferentes arranjos experimentais para serem apresentados aos participantes do curso. O DdE # VIII requer que alguns experimentos adicionais sejam determinados. O total de experiências é de 128.

A seguir apresentamos a estrutura de cada caso de DdE e os resultados obtidos.

Fatorial Completo e Fracionado

Na tabela 4 encontram-se os resultados obtidos para os experimentos dos casos I a IV descritos acima. S – s

Tabela 4 – Arranjo experimental e resultados para Fatorial Completo e Fracionado. Fat Frac 1 refere-se à fração fatorial ($\frac{1}{2} 2^3$) onde o experimento com todos os fatores no nível mínimo (– – –) é considerado. Fat Frac 2 refere-se à fração fatorial ($\frac{1}{2} 2^3$) onde o experimento com todos os fatores no nível máximo (+ + +) é considerado. Corridas de 15 a 16 são as réplicas no ponto central.

Corrida #	Padrão do DdE	FG	AF, cm ²	Ø Moedas, cm	Tipo de Moeda	Qtdd de moedas	Observações		
							Fatorial Completo	Fat Frac 1	Fat Frac 2
1	---	3	100	2,2	10c	16		Fat Frac 1	
2	---+	3	100	2,8	R\$1	10			Fat Frac 2
3	--+	3	128	2,2	10c	27		Fat Frac 1	
4	++	3	128	2,8	R\$1	15		Fat Frac 1	
5	+++	5	100	2,2	10c	18			Fat Frac 2
6	+++	5	100	2,8	R\$1	11		Fat Frac 1	
7	+++	5	128	2,2	10c	25			Fat Frac 2
8	+++	5	128	2,8	R\$1	14			Fat Frac 2
9	a00	3	114	2,5	50c	15			
10	A00	5	114	2,5	50c	18			
11	0a0	4	100	2,5	50c	16			
12	0A0	4	128	2,5	50c	20			
13	00a	4	114	2,2	10c	16			
14	00A	4	114	2,8	R\$1	9			
15	0	4	114	2,5	50c	18			
16	0	4	114	2,5	50c	17			
17	0	4	114	2,5	50c	18	Fatorial Completo	Fat Frac 1	Fat Frac 2
18	0	4	114	2,5	50c	17			

DCC

DdE de Misturas

Na tabela 5 encontram-se os resultados obtidos para os experimentos do caso V. Cada DdE de mistura com 13 corridas foram efetuados variando FG e AG.

Tabela 5 – Arranjo experimental e resultados para Fatorial Completo e Fracionado. Fat Frac 1 refere-se à fração fatorial ($1/2^3$) onde o experimento com todos os fatores no nível mínimo (---) é considerado. Fat Frac 2 refere-se à fração fatorial ($1/2^3$) onde o experimento com todos os fatores no nível máximo (+++) é considerado. Corridas de 15 a 16 são as réplicas no ponto central.

Corrida #	Quantidade de Moedas na Mistura			Descrição da FG e AG em questão			
				FG = 3	FG = 3	FG = 5	FG = 5
	10c	50c	RS1	AG = 100	AG = 128	AG = 100	AG = 128
			Qtdd de moedas	Qtdd de moedas	Qtdd de moedas	Qtdd de moedas	
1	1	0	0	16	27	18	25
2	0	1	0	15	21	15	21
3	0	0	1	10	15	11	14
4	0,5	0,5	0	15	22	17	21
5	0,5	0	0,5	13	18	14	19
6	0	0,5	0,5	12	17	13	17
7	0,666667	0,166667	0,166666667	15	22	16	21
8	0,166667	0,666667	0,166666667	14	21	15	20
9	0,166667	0,166667	0,666666667	14	18	15	21
10	0,333333	0,333333	0,333333333	14	20	15	18
11	0,333333	0,333333	0,333333333	15	20	14	20
12	0,333333	0,333333	0,333333333	14	20	15	19
13	0,333333	0,333333	0,333333333	15	19	15	18

DdE combinado Fatorial e Misturas

Na tabela 6 encontram-se os resultados obtidos para os 104 experimentos do caso VI descritos acima, onde considera-se o número total de experimentos indispensáveis para um Fatorial Completo de FG e AG, combinado com as Misturas das moedas.

Tabela 6 – Arranjo experimental e resultados para as 104 corridas de Fatorial combinado com Misturas

Corrida #	FG	AF	10c	50c	RS1	Qtdd de moedas	Corrida #	FG	AF	10c	50c	RS1	Qtdd de moedas	Corrida #	FG	AF	10c	50c	RS1	Qtdd de moedas
1	3	100	1	0	0	16	36	5	100	0,33	0,33	0,33	15	71	4	114	0	0,5	0,5	12
2	3	100	0	1	0	15	37	5	100	0,33	0,33	0,33	15	72	4	114	0,67	0,17	0,17	19
3	3	100	0	0	1	10	38	5	100	0,33	0,33	0,33	15	73	4	114	0,17	0,67	0,17	18
4	3	100	0,5	0,5	0	15	39	5	100	0,33	0,33	0,33	15	74	4	114	0,17	0,67	0,17	18
5	3	100	0,5	0	0,5	13	40	5	128	1	0	0	25	75	4	114	0,33	0,33	0,33	17
6	3	100	0	0,5	0,5	12	41	5	128	0	1	0	21	76	4	114	0,33	0,33	0,33	17
7	3	100	0,67	0,17	0,17	15	42	5	128	0	0	1	14	77	4	114	0,33	0,33	0,33	17
8	3	100	0,17	0,67	0,17	14	43	5	128	0,5	0,5	0	21	78	4	114	0,33	0,33	0,33	17
9	3	100	0,17	0,67	0,17	14	44	5	128	0,5	0	0,5	19	79	4	114	1	0	0	22
10	3	100	0,33	0,33	0,33	14	45	5	128	0	0,5	0,5	17	80	4	114	0	1	0	18
11	3	100	0,33	0,33	0,33	15	46	5	128	0,67	0,17	0,17	21	81	4	114	0	0	1	9
12	3	100	0,33	0,33	0,33	14	47	5	128	0,17	0,67	0,17	20	82	4	114	0,5	0,5	0	20
13	3	100	0,33	0,33	0,33	15	48	5	128	0,17	0,67	0,17	21	83	4	114	0,5	0	0,5	16
14	3	128	1	0	0	27	49	5	128	0,33	0,33	0,33	18	84	4	114	0	0,5	0,5	12
15	3	128	0	1	0	21	50	5	128	0,33	0,33	0,33	20	85	4	114	0,67	0,17	0,17	19
16	3	128	0	0	1	15	51	5	128	0,33	0,33	0,33	19	86	4	114	0,17	0,67	0,17	18
17	3	128	0,5	0,5	0	22	52	5	128	0,33	0,33	0,33	18	87	4	114	0,17	0,67	0,17	18
18	3	128	0,5	0	0,5	18	53	4	114	1	0	0	19	88	4	114	0,33	0,33	0,33	17
19	3	128	0	0,5	0,5	17	54	4	114	0	1	0	18	89	4	114	0,33	0,33	0,33	17
20	3	128	0,67	0,17	0,17	22	55	4	114	0	0	1	9	90	4	114	0,33	0,33	0,33	17
21	3	128	0,17	0,67	0,17	21	56	4	114	0,5	0,5	0	20	91	4	114	0,33	0,33	0,33	17
22	3	128	0,17	0,67	0,17	18	57	4	114	0,5	0	0,5	16	92	4	114	1	0	0	22
23	3	128	0,33	0,33	0,33	20	58	4	114	0	0,5	0,5	12	93	4	114	0	1	0	18
24	3	128	0,33	0,33	0,33	20	59	4	114	0,67	0,17	0,17	19	94	4	114	0	0	1	9
25	3	128	0,33	0,33	0,33	20	60	4	114	0,17	0,67	0,17	18	95	4	114	0,5	0,5	0	20
26	3	128	0,33	0,33	0,33	19	61	4	114	0,17	0,67	0,17	18	96	4	114	0,5	0	0,5	16
27	5	100	1	0	0	18	62	4	114	0,33	0,33	0,33	17	97	4	114	0	0,5	0,5	12
28	5	100	0	1	0	15	63	4	114	0,33	0,33	0,33	15	98	4	114	0,67	0,17	0,17	19
29	5	100	0	0	1	11	64	4	114	0,33	0,33	0,33	17	99	4	114	0,17	0,67	0,17	18
30	5	100	0,5	0,5	0	17	65	4	114	0,33	0,33	0,33	17	100	4	114	0,17	0,67	0,17	18
31	5	100	0,5	0	0,5	14	66	4	114	1	0	0	21	101	4	114	0,33	0,33	0,33	15
32	5	100	0	0,5	0,5	13	67	4	114	0	1	0	18	102	4	114	0,33	0,33	0,33	17
33	5	100	0,67	0,17	0,17	16	68	4	114	0	0	1	9	103	4	114	0,33	0,33	0,33	17
34	5	100	0,17	0,67	0,17	15	69	4	114	0,5	0,5	0	20	104	4	114	0,33	0,33	0,33	17
35	5	100	0,17	0,67	0,17	15	70	4	114	0,5	0	0,5	16							

DdE D-Optimal

Usando o algoritmo D-Optimal com o programa JMP da SAS³ chega-se ao arranjo experimental e resultados apresentados na Tabela 7 com 24 corridas.

Tabela 7 – Arranjo experimental e resultados DdE Fatorial combinado com Misturas gerado por algoritmo D-Optimal³

Corrida #	FG	AF	10c	50c	RS1	Qtdd de moedas
1	3	100	0	0	1	10
2	3	100	0	0,5	0,5	12
3	3	100	0	1	0	15
4	3	100	0,5	0,5	0	15
5	3	100	1	0	0	16
6	3	128	0	0	1	15
7	3	128	0	0,506282	0,493718	17
8	3	128	0	1	0	21
9	3	128	0,5	0	0,5	18
10	3	128	1	0	0	27
11	4	114	0,333333	0,333333	0,333333	17
12	4	114	0,333333	0,333333	0,333333	15
13	4	114	0,333333	0,333333	0,333333	17
14	4	114	0,333333	0,333333	0,333333	17
15	5	100	0	0	1	11
16	5	100	0	1	0	15
17	5	100	0,48315	0,51685	0	17
18	5	100	0,5	0	0,5	14
19	5	100	1	0	0	18
20	5	128	0	0	1	11
21	5	128	0	0,5	0,5	13
22	5	128	0	1	0	15
23	5	128	0,522494	0,477506	0	17
24	5	128	1	0	0	18

Análise Estatística e Discussão dos Resultados

Todas as análises e cálculos foram feitas através do uso do programa JMP da SAS³.

Em todos os casos considerados (vide tabela 4) os cálculos seguiram os seguintes critérios:

1. onde aplicável $\alpha = 0,05$;
2. a otimização do modelo seguiu na direção “Forward” com o valor limite P (P-value Threshold) para entrada de 0,1;
3. FAj é Falta de Ajuste;
4. à resposta Quantidade de Moedas aplicou-se a Transformada de raiz quadrada; isto foi determinado durante os cálculos para evitar valor < 0 para a resposta calculada.

Assim sendo as equações obtidas consideram equações elevadas ao quadrado, tal como:

$$\text{Resposta} = (I + \beta_i \cdot N_i + \beta_{ij} \cdot N_i \cdot N_j + \dots)^2$$

Exemplificando no caso IV (tabela 8) a equação é

$$\text{Qtdd de Moedas} = (4,080 + 0,356 \cdot \text{AF} - 0,535 \cdot \text{Ø M} - 0,398 (\text{Ø M})^2 + 0,338 \cdot \text{AF} \cdot \text{AG})^2;$$

Fatorial Completo e Fracionado

Na tabela 8 encontram-se resumidamente alguns resultados dos cálculos estatísticos e modelos para os experimentos dos casos I a IV, descritos anteriormente na tabela 4, e a extrapolação para valores de Máximo e Mínimo por iteração para o ótimo, chamado de Profiler no software em uso.

Tabela 8 – Cálculos estatísticos e coeficientes das equações para os experimentos dos casos I a IV. Valores Máximos e Mínimos estimados por otimização das equações estão incluídos.

Caso	I	II	III	IV
Resultados de Análise Estatística				
FAj Prob > F	0,7514	0,3063	0,18	0,0434
R ²	99,5	98,9	98,5	90,6
R ² _{aj}	99	98	97,4	88,1
ANOVA				
Prob > F	0,0001	0,0002	0,0004	0,0001
Resultados de Otimização para o Máximo e o Mínimo de Qtdd de Moedas				
Fatores	FG AF Ø M	FG AF Ø M	FG AF Ø M	FG AF Ø M
Valores	3 128 2,2	5 128 2,2	3 128 2,2	+ - 128 2,3
Máximo	27	32	29	25
Valores	3 100 2,8	3 100 2,8	5 100 2,8	+ - 106 2,8
Mínimo	10	7	9	9
Coefficientes das equações obtidas				
Intercepto	4,183	4,207	4,149	4,080
FG	0,009	0,271	-0,157	
AF	0,386	0,574	0,413	0,356
Ø M	-0,543	-0,637	-0,663	-0,535
Interações				
FG AF	-0,091			
Ø M AF	-0,102			
Curvatura				
(Ø M) ²	-0,116			-0,398
AF AF			0,338	0,338

Em linhas gerais nota-se:

1. o fatorial completo I resulta nos melhores parâmetros estatísticos e com uma equação com vários coeficientes; valores calculados e experimentais são muito próximos;
2. os fatoriais fracionados II e III, como esperado, não resultam em uma equação tão completa quanto o fatorial completo; os parâmetros estatísticos estão razoavelmente satisfatórios; nota-se que os resultados experimentais são próximos aos calculados;
3. o DCC IV não resulta nos melhores parâmetros, estatísticos e modelo; contém poucos coeficientes; por exemplo, FG não tem contribuição significativa ao modelo, o que indicaria que tanto faz ser triângulo ou pentágono a quantidade de moedas dentro da figura não é afetada;
4. os melhores valores de máximo e mínimo extrapolados por otimização das equações ocorrem no fatorial completo I, quando comparados com os resultados experimentais;

DdE de Misturas

Na tabela 9 encontram-se resumidamente alguns resultados dos cálculos estatísticos e modelos para os experimentos do caso V só de misturas (segundo a tabela 5) e a extrapolação para valores de Máximo e Mínimo.

Tabela 9 – Cálculos estatísticos e coeficientes das equações para os experimentos do caso V. Valores Máximos e Mínimos estimados por otimização das equações estão incluídos.

Caso	V			
Resultados de Análise Estatística				
E _{Aj} Prob > F	0,2655	0,1746	0,3875	0,2754
R ²	86	94	93	84
R ² _{aj}	78,8	92,1	89	76,2
ANOVA				
Prob > F	0,0018	0,0001	0,0001	0,0028
Resultados de Otimização para o Máximo e o Mínimo de Qtdd de Moedas				
Arranjo de FG e AG correspondentes	FG = 3	FG = 3	FG = 5	FG = 5
	AG = 100	AG = 128	AG = 100	AG = 128
Componentes	10c 50c R\$1	10c 50c R\$1	10c 50c R\$1	10c 50c R\$1
Quantidades	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
Máximo	16	26	19	25
Quantidades	0 0 1	0 0 1	0 0 1	0 0 1
Mínimo	11	15	11	14
Coefficientes das equações obtidas				
Puros				
10c	4,04	5,12	4,30	4,97
50c	3,92	4,54	3,91	4,48
R\$1	3,25	3,90	3,36	3,78
Interações				
10c R\$1		-0,78		
Scheffe				
50c R\$1 (50c-R\$1)	-3,04			
10c R\$1 (10c-R\$1)			-3,12	-5,36

Em linhas gerais nota-se:

1. não há falta de ajuste significativa para os modelos resultantes;
2. Prob > F (< 0,01) para os quatro subcasos do caso V indica um modelo estatisticamente válido;
3. o maior impacto deve-se ao tamanho das figuras (AG);
4. curiosamente, os termos de interação nos modelos com FG = 3 (triângulo) são ligeiramente diferentes, o que não ocorre com FG = 5 (pentágono);
5. os valores de R² abaixo de 90 refletem provavelmente a dificuldade em ajustar as moedas dentro das figuras, a depender do tamanho destes fatores;
6. os melhores valores de Máximo e Mínimo extrapolados por otimização das equações mostram que o máximo de moedas ocorre com o uso exclusivo de moedas de 10¢ e o mínimo com moedas de R\$1, como esperável;

DdE combinado Fatorial e Misturas e DdE D-Optimal

Na tabela 10 encontram-se resumidamente alguns resultados dos cálculos estatísticos e modelos para os experimentos dos casos VI e VII (segundo as tabelas 6 e 7) e a extrapolação para valores de Máximo e Mínimo.

Tabela 10 – Cálculos estatísticos e coeficientes das equações para os experimentos dos casos VI e VII. Valores Máximos e Mínimos estimados por otimização das equações estão incluídos.

Caso	VI	VII
Resultados de Análise Estatística		
FAj Prob > F	0,0001	0,8067
R ²	99,90	94,70
R ² _{aj}	99,89	92,90
ANOVA	0,0001	0,0001
Prob > F		
Resultados de Otimização para o Máximo e o Mínimo de Qtdd de Moedas		
Fatores e Componentes	FG AF 10c 50c R\$1	FG AF 10c 50c R\$1
Valores e Quantidades	3 128 0,42 0,34 0,24	3 128 0,43 0,25 0,32
Máximo	21	21
Valores e Quantidades	3 100 0 0,21 0,79	3 100 0 0,45 0,55
Mínimo	9	12
Coefficientes das equações obtidas		
FG	0,018	-0,119
AF	0,320	0,162
10c	4,596	4,415
50c	4,232	4,063
R\$1	3,262	3,408
Interações		
FG AF	-0,043	-0,200
10c 50c	-0,087	
10c R\$1	0,263	
50c R\$1	-0,413	
10c 50c R\$1	3,812	
AF 10c		0,116
Scheffe		
10c R\$1 (10c-R\$1)	-1,976	

Em linhas gerais nota-se:

1. não há falta de ajuste significativo para os modelos resultantes no caso do D-Optimal (caso VII, 24 corridas);
2. há indicação de falta de ajuste para os modelos resultantes no caso completo combinando Fatorial e Mistura (caso VI, 104 corridas);
3. Prob > F (< 0,0001) mostra que os modelos de VI e VII são estatisticamente muito bons;
4. os valores de R² estão acima de 90 e no caso VI estão muito próximos de 100;
5. os melhores valores de Máximo e Mínimo extrapolados por otimização das equações são bastante próximos entre si, isto é, entre o caso VI e VII, e comparando com os valores experimentais confirmatórios usando as condições calculadas, por exemplo, os máximos ocorrem com AG alta e com as moedas menores de 10c¢
6. os valores de FG e AG e as quantidades das moedas de 10c¢, 50c¢ e R\$1 nas misturas indicadas para os Máximos e Mínimos parecem estar em conformidade com os estudos anteriores I a V.

Conclusões

O uso do exercício prático na disciplina MPT 6006, desde 2018, tem se mostrado muito importante para que os participantes do curso completem o aprendizado das técnicas e conceitos de DdE e assim possam iniciar o uso da metodologia de DdE com mais confiança e efetividade.

Agradecimento

Agradeço ao Prof. Alcindo Dos Santos pelo convite para participar como autor, neste volume dos Anais do Programa de Mestrado Profissional Tecnologia Química e Bioquímica do IQ-USP, através deste manuscrito e o suporte na sua confecção e seu processo de revisão.

Referências

1. Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S., Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons, New York, 2005.
2. Design-Expert, Stat-Ease Inc., <http://www.statease.com>.
3. JMP 15.2.1, SAS Institute Inc. <http://www.sas.com>.
4. MINITAB, Minitab Inc., <http://www.minitab.com>.
5. Statgraphics, Statpoint Technologies, <http://www.statgraphics.com>.
6. STATISTICA, StatSoft, <http://www.statsoft.com.br>.
7. Bruns, R. E., Scarminio, I. S. and Barros Neto, B., Eds., Statistical Design – Chemometrics, Elsevier, Amsterdam, 2006.
8. Cochran, W. G., Cox, G. M., Experimental Designs, John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1957.
9. Cornell, J. A., Experiments with Mixtures, Models, and the Analysis of Mixture Data, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 2002.
10. Cornell, J. A., How to Apply Response Surface Methodology: Volume 8, The ASQC Basic References in Quality Control: Statistical Technics, 1984.
11. Cox, D. R., Planning of Experiments, John Wiley & Sons, New York, 1958.
12. Cox, D. R., Snell, J., Applied Statistics, Chapman and Hall, London, 1984.
13. Khuri, A. I. - Response surface methodology and related topics - World Scientific Publishing Company 2006.
14. Montgomery, D. C., Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, New York, 1984.
15. Morgan, E., Chemometrics: Experimental Design, John Wiley & Sons, New York, 1991.
16. Snee, R., Hoerl, R., “Strategies for Formulations Development_ A Step-by-step Guide Using JMP”, SAS Institute, 2016.
17. Pereira-Filho, E. R, Pereira, F. M. V., Lemos, S. G., Chem. Educator, Vol. 14, No. 4, 2009.