



Métodos de Otimização em Química

Sebastião de Paula Eiras

Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Química

Aline Renée Coscione

Rogério Custodio

João Carlos de Andrade *

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Abril de 1999

Atualizado em Março de 2000

Palavras-Chaves

Otimização
Método univariado
Planejamento fatorial
Superfície de resposta
Método simplex
Simplex modificado
Efeitos principais
Fatorial fracionado

Resumo

Os métodos de otimização surgiram em função da necessidade de aprimorarmos o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano [1]. Literalmente, otimização corresponde a tornar algo “tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível”. Desta forma, podemos definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado de uma dada situação [2].

Cientificamente estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser otimizada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a ser otimizada é denominada de *função objetivo* ou *resposta*.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Quando e como utilizar

Um exemplo simples pode proporcionar uma idéia da diversidade de possibilidades de se otimizar um sistema em função de algum interesse específico. Podemos estar interessados na síntese de determinada substância. Nestas circunstâncias a escolha para uma propriedade a ser otimizada ou função objetivo recairá naturalmente sobre a quantidade de substância a ser produzida. Pode-se especificar a massa ou a concentração de material produzido. Entretanto a produção desse material dependerá de diversos fatores ou propriedades, tais como: concentração dos reagentes que participam da síntese, temperatura, pressão, pH, etc. Para se obter um rendimento máximo deveríamos escolher todas as propriedades necessárias para

descrever o sistema e procurar ajustá-las até a obtenção da maior massa ou concentração da substância de interesse. Entretanto, podemos considerar que algumas dessas propriedades não devem interferir significativamente no resultado final e conseqüentemente, com o intuito de obter resultados significativos mais rapidamente (o que também poderia ser considerado como um processo a ser otimizado), selecionaríamos apenas um conjunto restrito de propriedades que acreditamos ser responsáveis pela maior ou menor obtenção do produto desejado.

Este exemplo, pode ser considerado como típico de uma otimização em um trabalho de pesquisa. A função objetivo foi definida rapidamente e o aspecto de interesse

* Autor para contato

neste processo corresponde a obter um único resultado final, no caso, a maior quantidade do produto desejado possível. Entretanto, a escolha desta função pode tornar-se também um fator extremamente complexo. A escolha da função objetivo deve levar em consideração, não apenas a obtenção do produto desejado, mas deve também minimizar os custos de produção. Estes custos dependem do preço dos reagentes a serem utilizados na síntese, o custo da energia elétrica utilizada, o transporte da matéria prima da fonte até a indústria, o tempo de preparação do produto, etc. A correlação de todos estes fatores através de uma expressão matemática pode constituir uma função objetivo e pode-se perceber que não deve ser fácil vincular todos estes parâmetros em uma única expressão.

Desta forma, em diversas circunstâncias costuma-se dizer que “teoricamente” podemos apenas indicar a região onde se encontra a situação desejada na “prática”. O termo teoricamente reflete única e exclusivamente a nossa incapacidade de representar inequivocamente todos os fatores que controlam os interesses envolvidos em um processo de otimização.

Dentre as atividades habituais com que os químicos se defrontam, podemos considerar os casos a seguir, relacionados com a otimização de parâmetros experimentais [3]:

1. Desenvolvimento de Métodos

No desenvolvimento de novos métodos analíticos e no melhoramento ou adaptação dos métodos já estabelecidos, estudam-se os fatores que exibem efeito significativo sobre a resposta do sistema e que podem ser ajustados para melhorar os resultados do método (por exemplo, aumentar a sensibilidade, diminuir reações paralelas e melhorar separações entre sinais analíticos).

2. Instrumentação

Para que seja obtido o melhor desempenho, instrumentos analíticos complexos devem estar perfeitamente ajustados num procedimento que envolve o acerto de vários parâmetros instrumentais até que a resposta ótima seja obtida.

3. Tratamento dos Dados

Quando ajustam-se dados experimentais para um determinado modelo matemático conhecido, as variáveis da equação teórica são ajustadas até que os valores calculados, segundo o modelo, estejam o mais próximo possível dos valores experimentais.

4. Desenvolvimento de produtos

O exemplo discutido no texto introdutório explicita esta possibilidade de otimização.

Estágios de um processo de otimização

A otimização pode ser dividida em estágios que caracterizam-se por:

1. definição da função objetivo (resposta). Pode ser um ou mais critérios a ser observado;
2. determinação dos fatores (variáveis) que apresentam influências significativas sobre a resposta que deseja-se otimizar;
3. otimização propriamente dita, isto é, procurar a combinação dos valores dos fatores selecionados que resultem na melhor resposta (maximização ou minimização).

Um procedimento criterioso para a otimização de um sistema químico deve envolver as seguintes etapas:

1. Realização de experimentos de varredura para caracterizar as variáveis do sistema, usando um planejamento fatorial [4];
2. Localização da região ótima ou ideal usando o método simplex;
3. Certificação e/ou ajuste fino da região ótima, usando planejamento fatorial e/ou superfície de respostas, dependendo de quão apurados se desejam os resultados [5].

Método univariado

Este método de otimização é classificado como um método seqüencial, e é também conhecido como método clássico de pesquisa, método do fator único ou estratégia um-fator-de-cada-vez. Neste método, fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em um certo nível, menos um deles. Este último é então variado até que se encontre a melhor resposta, passando então esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação. O processo se repete até que todos os fatores tenham sido adequados para fornecer a melhor resposta.

Considere, para um sistema hipotético, a Figura 1 como representação das linhas de contorno da superfície de resposta obtida como função das variáveis x_1 e x_2 .

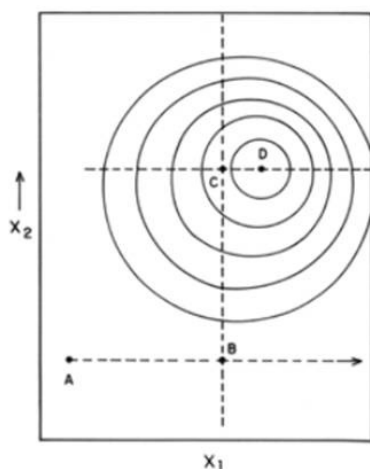


Figura 1 - O Método univariado.

A superfície apresentada (superfície de resposta) pode representar, por exemplo, a resolução no tempo (resposta) para uma mistura analisada em cromatografia gasosa como uma função da vazão do gás de arraste (fator x_1) e temperatura da coluna (fator x_2). A temperatura da coluna (x_2) é fixada inicialmente, e a vazão do gás de arraste (x_1) é então variada ao longo do segmento AB e suas extensões, uma resposta ótima é obtida no ponto B. O fator otimizado é agora tomado constante e a temperatura da coluna (x_2) é variada ao longo do segmento BC e suas extensões, até que uma nova resposta ótima é obtida no ponto C.

No desenvolvimento do processo de otimização exemplificado um ciclo de variações não é suficiente para definir precisamente o ótimo. Um segundo ciclo deve ser realizado iniciando a variação da vazão do gás de arraste (x_1) ao longo do segmento CD e suas extensões com a temperatura da coluna (x_2) constante. Variando-se a temperatura (x_2) com a vazão do gás de arraste (x_1) constante deve-se chegar ao ponto D que é mais próximo do ótimo real que o ponto C obtido no ciclo anterior. Assim, com o método univariado de otimização, deve-se efetuar tantos ciclos quantos forem necessários até observar que não ocorre melhora no resultado em otimização.

Este tipo de procedimento é provavelmente o método de otimização mais comum em química, porém este método não garante que a região ótima seja localizada. O ótimo não será alcançado se a superfície de resposta contiver cristas¹ [4], tais como apresentado na superfície da Figura 2. Box [6] foi um dos primeiros a notar que nesta situação

o método univariado falha e um falso ótimo é encontrado. Este erro é comum nos sistemas químicos, onde além da interdependência de fatores, a localização do ótimo real pelo método univariado depende dos valores iniciais escolhidos para as variáveis a serem otimizadas.

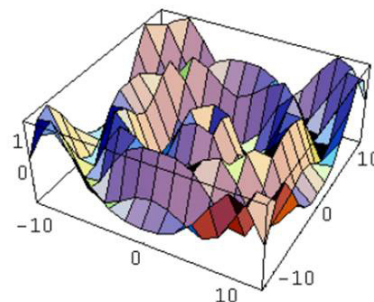


Figura 2 - Superfície contendo diversos máximos e mínimos.

Na Figura 3, ilustramos o problema da existência da crista, onde tomando x_2 constante e variando x_1 ao longo do segmento AB e suas extensões encontra-se um ótimo em B. A presença da crista que cresce para o nordeste não será detectada e B será falsamente aceito como ótimo real.

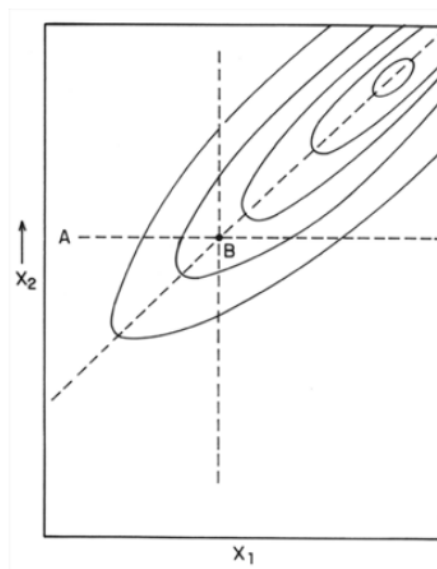


Figura 3 - Falha do método univariado na presença da crista.

Devemos salientar que quanto maior a interação entre as variáveis, maior será a probabilidade de localização de um falso ótimo, veja Figura 4. Portanto, o método univariado é muito bom para sistemas onde as variáveis otimizadas são independentes, o que de fato é relativamente raro para sistemas químicos.

¹ Cristas são curvas de nível elípticas que podem ocorrer na topografia da superfície de resposta.

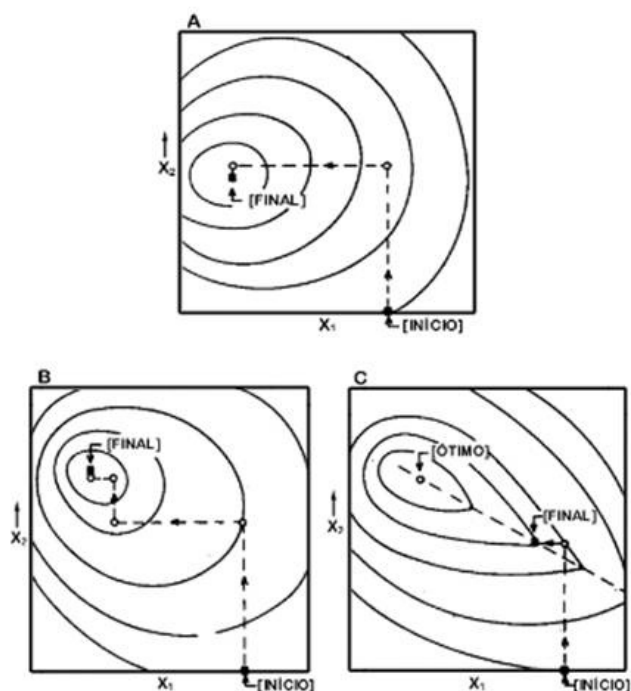


Figura 4- Efeito do grau de interação ente os fatores na eficiência do método univariado. a)nenhuma interação - pesquisa eficiente; b)interação moderada - pesquisa pouco eficiente; c)interação forte - pesquisa ineficaz.

Método simplex

O método Simplex é um método sequencial de otimização e pode ser empregado, assim como o método univariado, tanto para maximizar como minimizar uma resposta.

Um simplex é uma figura geométrica em n dimensões, constituído de $(n+1)$ pontos. Cada dimensão corresponde a uma variável a ser otimizada. Um simplex em duas dimensões é um triângulo, em três dimensões é um tetraedro e assim sucessivamente. O método pode ser estendido para maiores dimensões, mas não será fácil a visualização do simplex. Apesar disto, o método Simplex pode ser aplicado, teoricamente, para a otimização de qualquer número de variáveis.

O método simplex básico

O método Simplex, introduzido na sua forma original por Spendley; Hext e Himsworth [6], em 1962, não se baseia em planejamentos fatoriais e por isso requer poucos experimentos para se mover, deslocando-se na direção do ótimo. A aplicação do método Simplex em Química

Análítica foi efetuada pela primeira vez em 1969. O método Simplex original, ao longo destes anos, tem sofrido modificações que obrigaram a distinção do mesmo dentre as estratégias de otimização, assim o método Simplex original passou a ser chamado de Método Simplex Básico (MSB).

O procedimento de otimização, no método Simplex, começa pela escolha dos $(n+1)$ pontos onde será feita a avaliação da resposta. Na Figura 5 temos um exemplo do processo, para o qual a otimização começa com os pontos A, B e C. Evidentemente, por estarmos tratando de um sistema (químico), a superfície de resposta mostrada na figura a seguir não é conhecida, porém é adequada para ilustrar o que acontece durante o processo. Não há necessidade de conhecê-la previamente, uma vez que nos interessa a resposta que será obtida em cada experimento previsto pelo simplex. Este resultado será validado contra as demais respostas para que o processo possa prosseguir, sendo este tipo de desenvolvimento que torna o simplex um método do tipo sequencial.

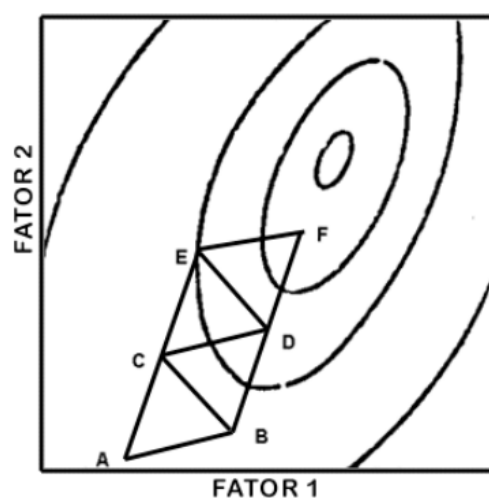


Figura 5 - Progresso de um simplex bidimensional em direção ao ótimo.

Os pontos A, B, e C formam um triângulo e através da análise da figura, o ponto A mostra ter a pior resposta dos três. Uma conclusão lógica é que a melhor resposta está na direção oposta a este ponto. Portanto, o simplex é refletido de modo que o ponto D, oposto ao ponto A, seja obtido. Um experimento é agora efetuado nas condições experimentais do ponto D. Os pontos B, C e D juntos formam um novo simplex. O procedimento é repetido sucessivamente, descartando-se a pior resposta. Portanto, como vemos, o objetivo do método sequencial Simplex é forçar o simplex a mover-se para a região de resposta ótima. As decisões requeridas para que isso aconteça constituem as chamadas “regras” do procedimento simplex.

Regras de movimentação do simplex básico

Regra nº 1: Após determinar as respostas dos $n+1$ experimentos necessários para iniciar o processo, com base no conhecimento já adquirido sobre o sistema, deve-se classificá-las em melhor [B (the Best)], pior [W (the Worst)] e resultados intermediários [N (Next to worst)], conforme o objetivo da otimização.

Regra nº 2: O simplex é movimentado para um simplex adjacente que é determinado ignorando a resposta menos desejável. O vértice correspondente a esta resposta é substituído por um novo vértice gerado pela sua reflexão através do centróide da hiperface dos vértices restantes.

Matematicamente, se os vértices de um simplex k -dimensional são representados por coordenadas vetoriais $P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_k, \dots, P_{k+1}$, a eliminação da resposta indesejável P_j resulta na hiperface formada por $P_1, P_2, \dots, P_{j-1}, P_{j+1}, \dots, P_k, \dots, P_{k+1}$ com o centróide definido por:

$$P_c = 1/k (P_1 + P_2 + \dots + P_{j-1} + P_{j+1} + \dots + P_k + P_{k+1})$$

P_c = centróide da hiperface

K = número de dimensões do simplex

P_j = vértice correspondente à pior resposta.

O novo simplex é definido por esta face e um novo vértice, P , que corresponde à reflexão do vértice rejeitado, P_j , através da face pelo centróide P_c .

$$P = P_c + (P_c - P_j)$$

Regra nº 3: Se o ponto refletido P tiver a pior resposta no novo simplex, provavelmente o deslocamento não está acontecendo em direção ao ótimo. Neste caso, deve-se rejeitar a 2ª pior resposta deste simplex e continua-se a otimização.

Esta regra é necessária, pois o simplex pode estar sobre uma crista e a aplicação direta da Regra 2 pode fazer com que o ponto P seja refletido de volta ao ponto anterior como ocorre na Figura 6a. O simplex, então fica oscilando e torna-se sem recurso (dizemos, torna-se encachado).

A Figura 6b mostra o movimento de um simplex sobre uma crista onde a Regra no 3 foi empregada entre os simplex DFG e FGH e entre os simplex FIJ e IJK.

Esta situação acontece com frequência na região do ótimo. Se um ponto é obtido próximo a ele, todos os outros novos pontos tendem a passar além do topo da curva de resposta. Uma mudança na direção é então indicada. Na região do

ótimo, normalmente ocorre do simplex circular em torno de um ótimo provisório. Como pode se tratar de um falso resultado, que faz com que o simplex se agarre a ele, é necessário a seguinte exceção adicional à Regra 1.

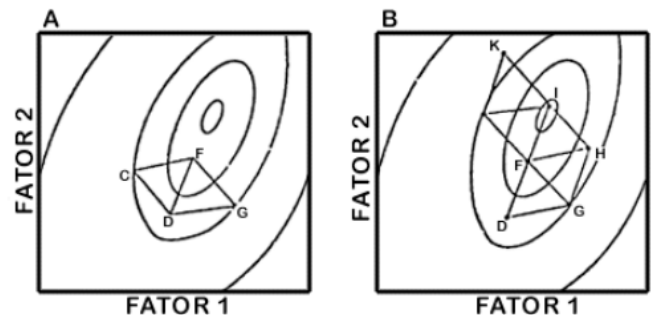


Figura 6 - O simplex sobre uma crista: a) falha do simplex; b) progresso do simplex.

A Figura 6b mostra o movimento de um simplex sobre uma crista onde a Regra no 3 foi empregada entre os simplex DFG e FGH e entre os simplex FIJ e IJK.

Esta situação acontece com frequência na região do ótimo. Se um ponto é obtido próximo a ele, todos os outros novos pontos tendem a passar além do topo da curva de resposta. Uma mudança na direção é então indicada. Na região do ótimo, normalmente ocorre do simplex circular em torno de um ótimo provisório. Como pode se tratar de um falso resultado, que faz com que o simplex se agarre a ele, é necessário a seguinte exceção adicional à Regra 1.

Regra nº 4: Se um vértice for retido em $(k+1)$ simplex, antes de aplicar a Regra 2, faça uma nova observação do vértice persistente. Se o vértice é realmente próximo do ótimo, é provável que a avaliação repetida da resposta seja consistente e o ponto será retido. Se a resposta no vértice for alta por causa de um erro de observação, é improvável que com a nova avaliação isso aconteça e portanto, o vértice será eventualmente eliminado.

Regra nº 5: Se o novo vértice localizar-se fora dos limites aceitáveis das variáveis otimizadas, não realizar observações experimentais nestes valores, mas ao invés disso atribuir para ele a resposta mais indesejável.

A aplicação posterior das Regras 2 e 3 forçará, então, o simplex a voltar para dentro dos limites permitidos e ele continuará a buscar pela resposta ótima. Quando um ótimo é localizado, as regras do simplex forçam o mesmo a circular.

Na Figura 7 é ilustrado este tipo de efeito observado durante o processo de otimização, neste caso o simplex apresenta-se “encachado” num falso ótimo.

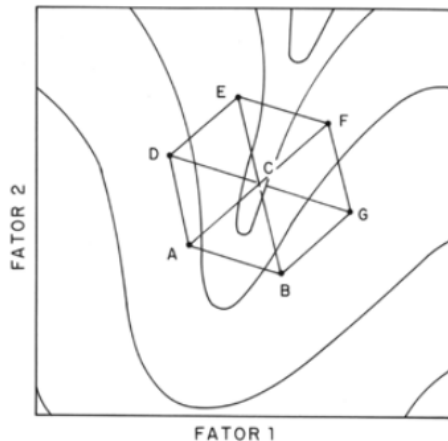


Figura 7 - Segundo tipo de falha do simplex sobre uma crista.

Localização e tamanho do simplex inicial

Na fase inicial dos experimentos, é aconselhável construir um simplex grande para que o mesmo se mova rapidamente sobre a superfície de respostas e possa localizar a região de ótimo. Para definir mais precisamente o ótimo, constrói-se, então, um simplex menor e continua-se a otimização. Caso seja necessário, é possível repetir o processo, tornando o simplex cada vez menor. É claro que existe uma limitação para o tamanho do simplex, pois se o mesmo for muito pequeno, os erros experimentais podem mascarar os verdadeiros efeitos sobre a resposta e fazer com que o simplex desloque-se irregularmente dentro de uma área próxima ao ótimo.

Para definição do primeiro simplex deve-se estabelecer as variáveis que estarão sujeitas à otimização. Então, define-se o tamanho do passo (step size²) de cada variável do simplex. Com o auxílio da Tabela 1 pode-se construir o simplex inicial com até 7 (sete) fatores.

Tabela 1. Valores para o tamanho do passo para até 10 fatores

Vértice	Fatores (variáveis)						
	A	B	C	D	E	F	G
nº							
01	0	0	0	0	0	0	0
02	1,000	0	0	0	0	0	0
03	0,500	0,866	0	0	0	0	0
04	0,500	0,289	0,817	0	0	0	0
05	0,500	0,289	0,204	0,791	0	0	0
06	0,500	0,289	0,204	0,158	0,775	0	0
07	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,764	0
08	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,756

² Valor máximo permitido para variar um fator durante a construção do primeiro simplex.

Exemplo: Otimização das condições de funcionamento de um cromatógrafo para uma determinada análise.

Variáveis:

- 1- Temperatura, °C.
- 2- Velocidade de fluxo do gás de arraste, mL/min.
- 3- Comprimento da coluna, cm.

Valores iniciais:

- Temperatura, $T = 20$ °C.
 Velocidade do fluxo do gás de arraste, $V = 40$ mL/min.
 Comprimento da coluna, $C = 200$ cm.

Passos das Variáveis (Step size):

- Temperatura $\Rightarrow SS_t = 10$ °C.
 Velocidade do fluxo do gás de arraste $= > SS_v = 5$ mL/min.
 Comprimento da coluna $= > SS_c = 20$ cm.

Os novos vértices são obtidos somando-se ao ponto inicial o passo de cada variável multiplicado pelo fator correspondente da Tabela 1. Os experimentos previstos para este exemplo estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Determinação dos vértices do simplex inicial

Vértice	Temperatura	Vazão	Comp. Coluna
Inicial	°C	mL/min	cm
01	20	40	200
02	$20+(SS_t \cdot 1)=30$	$40+(SS_v \cdot 0)=40$	$200+(SS_c \cdot 0)=200$
03	$20+(SS_t \cdot 0,5)=25$	$40+(SS_v \cdot 0,866)=44,3$	$200+(SS_c \cdot 0)=200$
04	$20+(SS_t \cdot 0,5)=25$	$40+(SS_v \cdot 0,289)=41,4$	$200+(SS_c \cdot 0,817)=216,3$

Considerações Gerais

O método Simplex não requer o uso de testes estatísticos de significância por duas razões:

1. se as diferenças nas respostas são grandes quando comparadas com o erro experimental, o simplex deve mover - se na direção correta.
2. se as diferenças são pequenas o bastante para serem afetadas pelo erro experimental, o simplex poderia mover-se na direção errada. Todavia, um movimento na direção errada acarretaria uma resposta indesejável, que rapidamente faria com que houvesse uma correção na direção tomada, através das Regras 2 e 3, e o

simplex embora momentaneamente fora do curso, seguiria novamente em direção ao ótimo.

Deve-se levar em conta que o método Simplex não pode ser utilizado na determinação de variáveis qualitativas, do tipo presença ou não de um determinado fator. A aplicação deste método também não é aconselhável caso as condições experimentais sejam de difícil controle ou obtenção, além do que só é possível otimizar um fator de cada vez.

Em particular, no uso do método simplex básico três limitações são evidentes:

Primeiro: O ótimo só é precisamente localizado por acaso.

Segundo: Um falso ótimo pode ser localizado, como pode ser observado na Figura 7.

Terceiro: O progresso do simplex em direção ao ótimo somente pode ser efetuado numa taxa constante.

Estes inconvenientes motivaram a modificação do método simples básico, tornando-o mais eficiente na busca do ótimo, originando o método simplex modificado (MSM).

O método simplex modificado

Em 1965, Nelder e Mead [7], propuseram modificações no procedimento original de movimentação do simplex básico, que permitiu obter um ponto ótimo estacionário com suficiente precisão e clareza, além de permitir um desenvolvimento mais rápido do simplex em direção ao ótimo, originando o denominado Método Simplex Modificado (MSM), onde podem ser alterados o tamanho e a forma do simplex. As regras de movimentação do método Simplex básico são válidas e a estas foram acrescentadas, por Nelder e Mead, outras que caracterizam o MSM, tornando-o provavelmente o mais aplicado em química.

Regras de movimentação do simplex modificado

As regras adicionais de movimentação do Método Simplex Modificado [7], podem ser melhor entendidas com o auxílio da Figura 8.

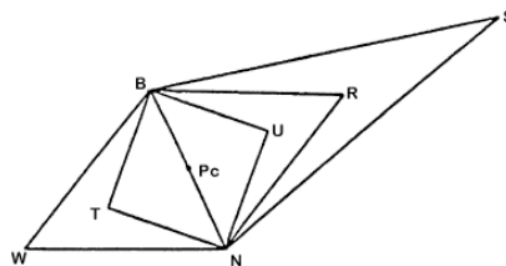


Figura 8 - Movimentação do Método Simplex Modificado.

Considere o simplex inicial representado por B, N e W na figura 8. Suponha que W é o vértice que fornece a pior resposta, B a melhor resposta e N a segunda pior resposta. Assim, como no método simplex básico, aqui o primeiro movimento do simplex modificado é a reflexão e os vértices para a movimentação do simplex podem ser resumidos pela equação:

$$P = P_c + b(P_c - W)$$

P = vértice para movimentação do simplex.

P_c = centróide.

W = vértice correspondente a pior resposta.

b = coeficiente de movimentação do simplex.

No método simplex básico, o único valor permitido para movimentação do simplex é $b = 1$, correspondente à reflexão, gerando o vértice R. Entretanto, para o Método Simplex Modificado outros valores são permitidos e definidos após cada observação da resposta em comparação com as respostas obtidas nos vértices originais representados por B, N e W.

Existem quatro possibilidades em relação a resposta obtida em R a serem consideradas, as quais geram as seguintes regras de movimentação do simplex modificado (observe a Figura 8):

Regra nº 1: Se a resposta em R for melhor do que a resposta em B, indica que o simplex está caminhando na direção correta. Deve-se realizar uma **expansão** do simplex inicial. Fazendo $b = 2$ dobra-se o tamanho do simplex na direção desejada e realiza-se o experimento em S. Se a resposta em S for melhor que as anteriores, o novo simplex será SBN.

Regra nº 2: Se a resposta em R for pior do que em W, significa que o simplex além de não estar caminhando na direção correta, está com tamanho inadequado. Deve-se realizar uma **contração com mudança de direção** do simplex RNB, gerando o vértice T, para o qual $b = -\frac{1}{2}$. Se a resposta em T for melhor do que em W, o novo simplex será BNT.

Regra nº 3: Se a resposta em R for pior do que em N, mas melhor do que em W, significa que o simplex está grande demais, mas na direção correta. Faz-se uma observação em U ($b = \frac{1}{2}$). Se a resposta em U for intermediária a B e N, o novo simplex será BUN, ou seja, fez-se uma **contração**.

Regra nº 4: Se a resposta em R for intermediária a B e N, estas operações não são recomendáveis e o novo simplex será BRN, procedendo-se como no caso do simplex básico.

Os movimentos do simplex modificado estão resumidos na Tabela 3. Os valores de b , correspondentes à expansão e contração do simplex podem assumir valores diferentes dos listados na tabela, porém estes são os mais usados.

Tabela 3 - Movimentos do simplex modificado

Coefficiente, b	Vértice	Movimento
2	S	Expansão
$-\frac{1}{2}$	T	CMD*
$\frac{1}{2}$	U	Contração
1	R	Reflexão

* CMD, contração com mudança de direção

Quando os recursos adicionais de movimentação para o simplex (MSM) se mostrarem falhos (principalmente a contração), isto é, o simplex não se mover, recomenda-se uma redução do simplex, também chamada de **Contração Maciça**. Isto é, conserva-se o vértice B do simplex e faz-se novas observações para determinar os outros novos vértices N' e W' , representados na Figura 9 e determinados como segue:

$$N' = (B + N) / 2 \text{ e } W' = (B + W) / 2$$

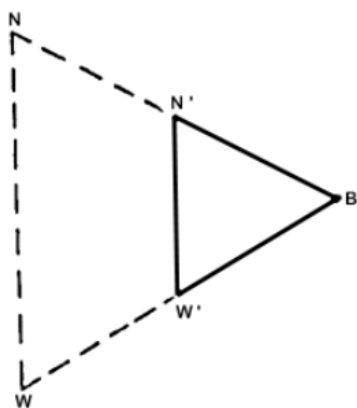


Figura 9 - Contração Maciça de um simplex.

A idéia, embora efetiva, sofre duas desvantagens distintas. Primeira, ela requer a avaliação de k novos vértices do simplex reduzido para que o processo de otimização possa continuar (onde k é o número de fatores do procedimento em otimização). Segunda, o tamanho do simplex cada vez que ocorre uma contração maciça é reduzido e isto pode resultar na convergência prematura do simplex na presença de erro experimental.

O método simplex supermodificado

Existe ainda um algoritmo mais sofisticado para a otimização utilizando o método simplex, o simplex supermodificado [8]. No método simplex supermodificado a forma e o tamanho do simplex podem ser ajustados de acordo com as características da superfície analisada, tornando a busca pelo ótimo ainda mais eficiente. No entanto, o tratamento matemático necessário para seu desenvolvimento torna-se mais complexo, envolvendo o ajuste de equações polinomiais, além do que é necessário realizar-se um experimento a mais a cada movimento do simplex.

Método do planejamento fatorial

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas [8] e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo [9,10].

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas³ e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores⁴. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados [4,10].

A Tabela 4 exemplifica um planejamento fatorial onde são levadas em consideração 3 variáveis: temperatura e concentração, que são quantitativas, e a espécie de catalisador, que é uma variável qualitativa [11].

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser

³ As variáveis em estudo são usualmente chamadas de fatores.

⁴ Os diferentes valores escolhidos para estudar os fatores são usualmente chamados de níveis.

representado por ba , onde “a” é o número de fatores “b” é o número de níveis escolhidos. No exemplo mostrado na Tabela 4, verifica-se que foram escolhidos dois diferentes níveis para os 3 fatores: temperatura, concentração e catalisador. Em função deste número de fatores e de níveis, este planejamento fatorial pode ser indicado como sendo 2^3 , o que já sugere que o número de experimentos diferentes a serem realizados é 8.

Tabela 4 - O Planejamento fatorial de três variáveis e dois níveis.

Variáveis		Níveis selecionados	
Temperatura (T), °C		160	180
Concentração (C), %		20	40
Catalisador, (K)		A	B
Combinações			
exp,y	T	C	K
1	160	20	A
2	180	20	A
3	160	40	A
4	180	40	A
5	160	20	B
6	180	20	B
7	160	40	B
8	180	40	B

Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^a são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto podemos observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

Embora no exemplo da Tabela 4, as 3 variáveis tenham sido estudadas com o mesmo número de níveis, pode-se ter planejamentos fatoriais em que seja interessante explorar uma ou mais variáveis com um número de níveis diferente das demais. Desta forma a representação do fatorial passa a ser, por exemplo, $2^1 \times 3^1 \times 5^1$, isto é, 2, 3 e 5 são níveis para as variáveis b_1 , b_2 e b_3 , respectivamente.

Realização de experimentos e estimativa do erro experimental

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes encontra-se a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas⁵, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento⁶. A partir destas considerações, o exemplo anterior pode ser representado pela Tabela 5, onde os resultados das medidas em duplicata e suas médias também são mostradas. A resposta seria, por exemplo, o rendimento de uma planta piloto industrial.

Tabela 5 - Matriz de Planejamento

Variáveis				Nível baixo	Nível alto	
Temperatura (T), °C				160 (-)	180 (+)	
Concentração (C), %				20 (-)	40 (+)	
Catalisador, (K)				A (-)	B (+)	
Replicatas						
exp,y	T	C	K	Primeira	Segunda	Média
1	-	-	-	59	61	60
2	+	-	-	74	70	72
3	-	+	-	50	58	54
4	+	+	-	69	67	68
5	-	-	+	50	54	52
6	+	-	+	81	85	83
7	-	+	+	46	44	45
8	+	+	+	79	81	80

⁵ Repetições autênticas são replicatas onde todas etapas do procedimento, incluindo as mais elementares, são repetidas.

⁶ As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial. Estas matrizes são particularmente úteis quando mais de 2 variáveis são estudadas conjuntamente.

Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

Cálculo dos efeitos principais e de interações

Os efeitos são definidos como “a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)” e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais⁷ e efeitos de interação⁸.

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais 4 colunas na matriz de planejamento do exemplo citado (Tabela 6). O conteúdo destas quatro colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação. Para o caso do experimento na Tabela 6, a interação entre temperatura (-) e concentração (-), leva a um sinal (+), característico da interação entre T e C e representado como (TC). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma.

Tabela 6 - Matriz de planejamento contendo os efeitos de interação.

Variáveis	Nível baixo	Nível alto
Temperatura (T), °C	160 (-)	180 (+)
Concentração (C), %	20 (-)	40 (+)
Catalisador, (K)	A (-)	B (+)

exp,y	Interações							Replicatas		
	T	C	K	TC	TK	CK	TCK	1ª	2ª	Média
1	-	-	-	+	+	+	-	59	61	60
2	+	-	-	-	-	+	+	74	70	72
3	-	+	-	-	+	-	+	50	58	54
4	+	+	-	+	-	-	-	69	67	68
5	-	-	+	+	-	-	+	50	54	52
6	+	-	+	-	+	-	-	81	85	83
7	-	+	+	-	-	+	-	46	44	45
8	+	+	+	+	+	+	+	79	81	80

O cálculo dos efeitos principais

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis, usando a Tabela de Coeficientes em Contrastes (sinais (+) e (-) na Tabela 6). Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$\text{Efeito Principal} = 2(\Sigma y^+ - \Sigma y^-)/(b^a)$$

Onde: y corresponde a média dos efeitos individuais da medida, (+) e (-) corresponde ao nível alto e nível baixo e b^a corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

Exemplo: Efeito da Temperatura, (T): Para o exemplo da Tabela 6, temos:

$$\Sigma y^+ = y_2 + y_4 + y_6 + y_8 = 72 + 68 + 83 + 80 = 303$$

$$\Sigma y^- = y_1 + y_3 + y_5 + y_7 = 60 + 54 + 52 + 45 = 211$$

Substituindo na equação:

$$(T) = 2(303 - 211) / 8 = 23$$

Uma outra maneira de se chegar ao mesmo resultado seria usar o esquema de cálculo abaixo:

	Temperatura	Concentração	Catalisador
Y= y ₂ - y ₁ = 72 - 60 =	12	20	A
Y= y ₄ - y ₃ = 68 - 54 =	14	40	A
Y= y ₆ - y ₅ = 83 - 52 =	31	20	B
Y= y ₈ - y ₇ = 80 - 45 =	35	40	B
	92		

$$\text{Efeito Principal da Temperatura} = 92/4 = 23,0$$

Observe que, neste outro procedimento, o efeito principal foi calculado através da diferença entre os ensaios para os 2 níveis de temperatura, fixados a concentração e o catalisador. Este modo de calcular, embora não seja o mais prático, como o descrito pela fórmula, permite verificar exatamente o que acontece na mudança de níveis da variável estudada. O somatório dos efeitos individuais calculados é então dividido por 4, obtendo-se a média dos efeitos, correspondente ao efeito principal da temperatura.

⁷ Efeito principal é o efeito causado no sistema químico por uma das variáveis quando seus níveis passam de um valor para outro.

⁸ Efeito de interação é o efeito causado no sistema em estudo pela interação de variáveis. Podem ser de segunda, terceira ou de ordem superior, de acordo com o número de fatores considerados na otimização.

Efeitos secundários de Interação (ou de 2ª ordem):

Considerando, por exemplo, as variáveis Temperatura e Concentração, podemos escrever, de modo análogo, que o efeito de interação entre estas duas variáveis, (TC), será dado por:

$$(TC) = 2[(\Sigma y^{++} + \Sigma y^-) - (\Sigma y^{+-} + \Sigma y^{*-})]/b^a$$

Numericamente, para o exemplo dado na Tabela 6, temos que:

$$\Sigma y^{++} = y_4 - y_8 = 68 + 80 = 148$$

$$\Sigma y^- = y_1 - y_5 = 60 + 52 = 112$$

$$\Sigma y^{+-} = y_2 - y_6 = 72 + 83 = 155$$

$$\Sigma y^{*-} = y_3 - y_7 = 54 + 45 = 99$$

Desta forma:

$$(TC) = 2[(148 + 112) - (155 + 99)]/2^3 = 1,5$$

Isto significa que o efeito de interação é fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da temperatura em relação ao nível alto (+) e nível baixo (-) da concentração. Um esquema de cálculo alternativo para os experimentos descritos na Tabela 6 seria:

Concentração	Média do efeito temperatura
(+) 40	$\frac{(y_4 - y_3) + (y_8 - y_7)}{2} = \frac{(68 - 54) + (80 - 45)}{2} = 24,5$
(-) 20	$\frac{(y_2 - y_1) + (y_6 - y_5)}{2} = \frac{(72 - 60) + (83 - 52)}{2} = 21,5$
Diferença	24,5 - 21,5 = 3,0
Efeito de interação, TC	$\frac{\text{Diferença}}{2} = \frac{3,0}{2} = 1,5$

Efeito Trifatorial (ou de 3 ordem), (TCK):

Neste caso, a interação trifatorial Temperatura x Concentração x Catalisador, (TCK), pode ser definida como sendo:

$$(TCK) = \frac{2[(y^{+++} + y^{+-+} + y^{-++} + y^{+++}) - (y^{---} + y^{+-+} + y^{+--} + y^{+++})]}{b^a}$$

Numericamente teríamos para o exemplo da Tabela 6:

$$(TCK) = \frac{2[(72 + 54 + 52 + 80) - (60 + 68 + 83 + 45)]}{2^3} = \frac{2(258 - 256)}{8} = 0,5$$

Notar que o primeiro somatório entre parêntesis corresponde à soma dos valores médios cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais resultam em um valor positivo para (TCK) e o segundo somatório dos termos entre parêntesis correspondem aos valores cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais são negativos para (TCK).

Analogamente aos casos anteriores, uma outra maneira de se chegar ao mesmo resultado é considerar a metade da diferença entre as interações da TK para os dois níveis de concentração, C.

Interação TK com nível de C alto (+):

$$\frac{(y_8 - y_7) - (y_4 - y_3)}{2} = \frac{(80 - 45) - (68 - 54)}{2} = 10,5$$

Interação TK com nível de C baixo (-):

$$\frac{(y_6 - y_5) - (y_2 - y_1)}{2} = \frac{(83 - 52) - (72 - 60)}{2} = 9,5$$

$$\text{Diferença} = 10,5 - 9,5 = 1,0$$

$$\text{Efeito de interação TCK} = \frac{\text{Diferença}}{2} = \frac{1,0}{2} = 0,5$$

Cálculo do desvio padrão para os efeitos

Pode-se demonstrar que, para um fatorial do tipo 2a, a estimativa da variância dos efeitos pode ser dada por:

$$S_e^2 = \frac{1}{n2^{a-2}} S^2$$

onde: n corresponde ao número de replicatas de cada conjunto, a é o número de fatores e S^2 é a estimativa amostral da variância da população.

Assumindo-se que existem n replicatas para cada um dos 2ª experimentos do planejamento (no caso, 2³), e se y_{i1} , y_{i2} , y_{i3} , ..., y_{in} são observações do i-ésimo experimento, pode-se então dizer que:

$$S_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

é uma estimativa da variância para o i -ésimo experimento, onde $i=1,2,3,\dots, 2^a$, \bar{y}_i é a respectiva média. Combinando-se as estimativas dos 2^a experimentos, tem-se a estimativa da variância total:

$$S^2 = \frac{1}{2^a(n-1)} \sum_{i=1}^{2^a} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Considerando-se então que S^2 é uma boa estimativa da variância populacional s^2 , pode-se escrever que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{n2^{(a-2)}} S^2}$$

Para o exemplo mostrado na Tabela 6, temos $n=2$ (duas replicatas) e $a=3$ (três fatores), e o valor de S^2 será dado por:

$$S^2 = \frac{1}{2^3(n-1)} \{ (y_{11} - \bar{y}_1)^2 + (y_{12} - \bar{y}_1)^2 + (y_{21} - \bar{y}_2)^2 + (y_{22} - \bar{y}_2)^2 + \dots + (y_{81} - \bar{y}_8)^2 + (y_{82} - \bar{y}_8)^2 \}$$

$$S^2 = \frac{1}{2^3(2-1)} \{ (59 - 60)^2 + (61 - 60)^2 + (74 - 72)^2 + (70 - 72)^2 + \dots + (79 - 80)^2 + (81 - 80)^2 \}$$

Efetuando-se o somatório, $S^2 = \frac{1}{8} 64 = 8$, de modo que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{2 \times 2^{(3-2)}} 8} = 1,41$$

Assim, os efeitos e o desvio padrão de efeito do fatorial do exemplo serão:

	Temperatura = $23,0 \pm 1,4$
Efeito Principal	Concentração = $-5,0 \pm 1,4$
	Catalisador = $1,5 \pm 1,4$
	TC = $1,5 \pm 1,4$
Efeito Secundário	TK = $10,0 \pm 1,4$
	CK = $0,0 \pm 1,4$
Efeito Terciário	TCK = $0,5 \pm 1,4$

Interpretação dos efeitos do fatorial

A interpretação do resultado pode ser facilitada com o auxílio da figura 10, na qual estão representadas graficamente as respostas obtidas para os experimentos realizados como função das variáveis estudadas. Este tipo de representação é bastante utilizada e tem como objetivo fornecer uma visão global de como as variáveis otimizadas atuam sobre a resposta do sistema químico em estudo.

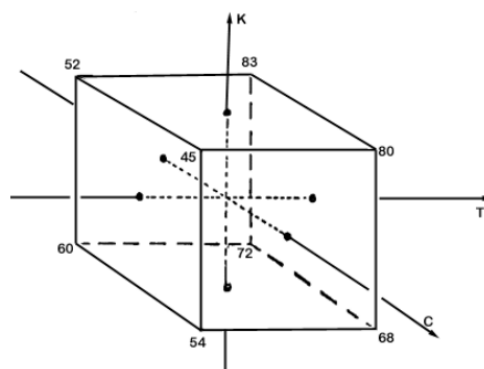


Figura 10 - Representação do exemplo de fatorial 2^3 .

Analisando os valores dos efeitos (principal e de interação) e considerando-se o desvio padrão destes efeitos, pode-se concluir basicamente que:

1. As informações obtidas pelo cálculo dos efeitos principais indicam que a temperatura tem um efeito positivo marcante (+23) e que a concentração tem um efeito sensível mas oposto (-5).
2. Pelos cálculos dos efeitos secundários nota-se que os efeitos da temperatura e do catalisador não podem ser interpretados separadamente, em razão do grande valor de interação entre eles (+10). Os outros efeitos de interação são desprezíveis.

Assim, esta análise sugere que o melhor rendimento deveria ser obtido com o catalisador B, temperatura mais elevada e concentração mais baixa.

A partir deste exemplo percebe-se que o planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto.

O planejamento fatorial fracionado

É evidente que no método do planejamento fatorial, o número de experimentos pode ser muito elevado, mesmo tratando-se de fatorial de dois níveis, pois isto

depende do número de variáveis que serão avaliadas. Entretanto, de maneira geral, as interações de ordem alta (terceira, quarta ou superiores) são pequenas e podem ser confundidas com o desvio padrão dos efeitos. Desta forma, é possível executar um planejamento fatorial parcial sem que seja necessário a determinação de todos os parâmetros de interação. Nesta caso, pode-se diminuir o número de experimentos e ainda determinar os efeitos mais importantes (principais e de interações de segunda ordem). Este tipo de planejamento fatorial é chamado de Planejamento Fatorial Fracionado [10,12].

Os fatoriais fracionados mais aplicados são os do tipo $2^{(a-1)}$, e são chamados de “1/2 fatorial”, onde $a = n^\circ$. de variáveis estudadas. Fatoriais com outras frações também podem ser aplicados. Um fatorial fracionado $2^{(4-1)}$ (isto é, quatro variáveis a dois níveis cada uma) é exemplificado na Tabela 7.

Tabela 7: Exemplo de fatorial fracionado $2^{(4-1)}$.

Experimentos	Variáveis			
	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

Construção do Planejamento Fatorial Fracionado $2^{(a-1)}$:

Como exemplo, tomemos o Fatorial Fracionado $2^{(4-1)}$, citado na Tabela 7.

1. Faz-se o planejamento fatorial 2^3 completo ($4 - 1 = 3$) nas variáveis A, B e C.
2. Os sinais das colunas A, B e C são multiplicados e encontra-se o sinal para a variável D, para cada um dos experimentos a serem realizados.

Os efeitos e desvio padrão dos efeitos, neste tipo de fatorial, são calculados da mesma forma que são calculados no planejamento fatorial completo. A vantagem que o planejamento fatorial fracionado apresenta sobre o

planejamento fatorial completo é de permitir avaliar os efeitos principais e de interações de segunda ordem com um número menor de experimentos. Por outro lado, a desvantagem evidente é que para avaliar os efeitos de interação de ordem superior é necessário completar o fatorial com experimentos adicionais.

As aplicações mais significativas do planejamento fatorial fracionado tem sido para conhecer-se o comportamento das variáveis em sistemas complexos e avaliar comportamento de interferentes em métodos analíticos [10,12].

Fatorial EVOP - Evolutionary Operation

Uma outra variação do planejamento fatorial é o chamado Fatorial EVOP (Evolutionary Operation), que não se trata de modificação do método básico, mas sim de uma forma simples de utilização da técnica para processos contínuos.

Suas características mais importantes são:

1. É efetuado durante um processo contínuo, que não pode ser parado para efetuar o estudo com o fatorial comum.
2. Para evitar grandes mudanças no processo, somente pequenos intervalos nos níveis das variáveis são estudados.
3. Para determinar o efeito desta mudança, diversas medidas são feitas nestas condições (número de vezes maior que o normalmente utilizado na escala de laboratório) e faz-se uma média das observações.
4. É realizado por operadores de processos e no próprio processo.
5. É efetuado enquanto o processo se realiza, logo não podem ser estudadas muitas variáveis simultaneamente, 2 ou 3 no máximo.
6. O custo da aplicação do EVOP é baixo.
7. Costuma-se adotar o fatorial 2^2 com um ponto central.
8. Após analisar-se os resultados, efetuam-se novos fatoriais deslocando as variáveis no sentido que o fatorial anterior indicou. Repete-se o processo até encontrar as condições ótimas.

Método de análise de superfície de resposta

Este método é classificado como um método simultâneo, sendo utilizado na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação [7].

No método de análises de superfície de resposta são realizados planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelamento, respectivamente, são repetidas várias vezes, mapeando a superfície de respostas obtidas na direção da região ponto de ótimo desejado. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. Por sua vez, o planejamento fatorial executado geralmente constitui-se de um número pequeno e pré - determinado de experimentos, que são determinados através do ajuste conseguido para o modelo que foi aplicado na etapa imediatamente anterior. Outro detalhe importante é o uso das variáveis em sua forma escalonada, de forma que suas grandezas não interfiram no desenvolvimento do processo de otimização. Os cuidados na realização dos experimentos e de suas replicatas devem ser observados. Usualmente, a modelagem é iniciada utilizando-se o modelo linear. Para tal realiza-se um planejamento fatorial de primeira ordem. Através do exemplo a seguir ilustraremos tal procedimento:

Exemplo: “Determinar os valores de tempo (t) e temperatura (T) que produzem um rendimento químico máximo [10]”.

Através de planejamento fatorial prévio, verificou-se que há um máximo com o tempo de 75 min, temperatura de 130 °C e que $s = 1,5$.

Planejamento de primeira ordem:

Tomando o ponto inicial, $t = 75$ min e $T = 130$ °C, como ponto central e variando o tempo de 70 para 80 min e a temperatura de 127,5 para 132,5 °C, monta-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central e com suas variáveis escalonadas.

Escalonamento de variáveis: $X_n = (X - X_i) / (\Delta X/2)$

X_n = variável escalonada,

X_i = valor inicial

ΔX = passo, então;

$$X_1 = (\text{Tempo} - 75)/5 \quad \text{e} \quad X_2 = (\text{Temperatura} - 130,0)/2,5$$

As variáveis escalonadas, os experimentos previstos e seus resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados do planejamento fatorial 2^2 com três replicatas no ponto central

Experimento	Variáveis				Respostas Rend., g
	Reais		Escalaonadas		
	t (min)	T (°C)	X_1	X_2	
1	70	127,5	-1	-1	54,3
2	80	127,5	+1	-1	60,3
3	70	132,5	-1	+1	64,6
4	80	132,5	+1	+1	68,0
5	75	130,0	0	0	60,3
6	75	130,0	0	0	63,3
7	75	130,0	0	0	62,3

Esquemáticamente podemos representar o planejamento fatorial adotado, em termos das variáveis escalonadas, como na Figura 11.

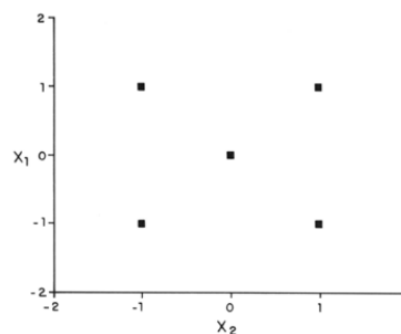


Figura 11 - Representação gráfica do planejamento fatorial 2^2 .

Este planejamento é denominado de Plano de Primeira Ordem porque permite o ajuste de um modelo polinomial de primeiro grau do tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \xi$$

Este modelo é inicialmente escolhido porque, nesta etapa de investigação, normalmente acredita-se estar a uma distância afastada do máximo. O plano escolhido:

1. permite o modelo planar ser suficientemente ajustado,
2. permite a realização de exames para determinar se o modelo esta tendo uma adequada representação e
3. fornece alguma estimativa do erro experimental.

Os valores dos coeficientes do polinômio do primeiro grau podem ser estimado através da resolução por mínimos quadrados, de forma direta teremos:

β_0 é a média de todas as sete observações, isto é, $\beta_0 = 62,01$.

O coeficiente β_1 é a mudança que ocorre na resposta quando X_1 é mudado de uma unidade (escalonada). O efeito principal linear num planejamento fatorial com variáveis escalonadas é a mudança na resposta quando X_1 é variado de -1 para +1, isto é, duas unidades. Então β_1 é a metade do efeito principal linear, ou seja, $\beta_1 = 2,35$. Similarmente, $\beta_2 = 4,50$. Então,

$$Y = 62,01 + 2,35 X_1 + 4,50 X_2$$

$(\pm 0,57) \quad (\pm 0,75) \quad (\pm 0,75)$

onde o desvio padrão mostrado abaixo de cada coeficiente da equação é calculado supondo $s = 1,5$, e dado por:

$$S = [\text{p}\sigma^2 / \text{n}]^{1/2} \quad \text{onde} \quad \begin{array}{l} \text{p} = \text{número de parâmetros} \\ \text{n} = \text{número de ensaios} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Para: } \beta_0 \rightarrow \text{p} = 1 \text{ e } \text{n} = 7 \\ \beta_1 \rightarrow \text{p} = 1 \text{ e } \text{n} = 7 \\ \beta_2 \rightarrow \text{p} = 1 \text{ e } \text{n} = 7 \end{array}$$

Embora a tentativa de cálculos pelos mínimos quadrados assuma como adequado o modelo planar de primeira ordem, o planejamento escolhido permite fazer verificação de tal suposição.

O modelo planar supõe que os efeitos das variáveis são aditivos. Interações entre as variáveis poderiam ser medidas pelo coeficiente β_{12} do produto cruzado do termo $X_1 X_2$ adicionado no modelo. Este coeficiente é estimado por:

$$\beta_{12} = \frac{1}{4} [(1)(54,3) + (-1)(60,3) + (-1)(64,6) + (1)(68,0)] = -0,65$$

O desvio padrão desta estimativa é 0,75, o mesmo que para β_1 e β_2 (foi usado $s = 1,5$ como antes), portanto a interação $X_1 X_2$ é desprezível.

Uma outra verificação da planaridade local é suprida pela comparação Y_F (média dos quatro pontos do fatorial 2^2) com Y_C (média das medidas no centro do plano). Admitindo que o plano esteja situado sobre uma superfície curva da forma de “pires”, o valor de $Y_F - Y_C$ é uma medida da curvatura da superfície. Pode-se também, mostrar que se β_{11} e β_{22} são coeficientes dos termos X_1^2

e X_2^2 , respectivamente, esta medida da curvatura pode ser uma estimativa de $X_{11} + X_{22}$. Então a estimativa da curvatura total é:

$$\beta_{11} + \beta_{22} = Y_F - Y_C = \frac{(54,3 + 60,3 + 64,6 + 68,0)}{4} - \frac{(60,3 + 62,3 + 64,3)}{3} = -0,50$$

Usando $s = \pm 1,5$, temos que o desvio padrão desta estimativa é $\pm 1,15$. Portanto, não há razão para questionar a adequação do modelo planar neste exemplo, visto que:

$$\begin{array}{l} \beta_{12} = -0,65 \pm 0,75 \\ \beta_{11} + \beta_{22} = -0,50 \pm 1,15 \end{array}$$

Aceitando-se, então, a equação de contorno para aquela região da superfície, temos:

$$62,01 - Y + 2,35 X_1 + 4,50 X_2 = 0$$

Fazendo-se $Y = 56; 60; 64$ e 68 , respectivamente, temos uma série de equações espaçadas paralelamente como linhas de contorno retos (Figura 12).

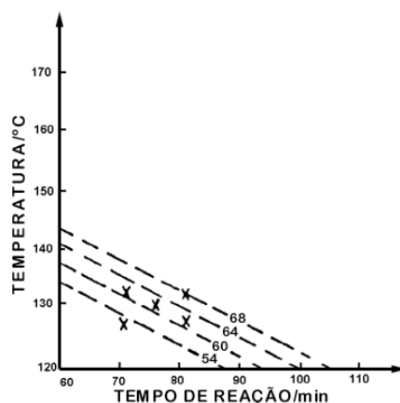


Figura 12 - Linhas de contorno para a superfície de resposta. $62,01 - Y + 2,35 X_1 + 4,50 X_2 = 0$. (x) pontos do planejamento fatorial.

O Caminho de Ascensão ao Máximo⁹ corresponde à uma linha perpendicular às linhas de contorno da superfície de respostas partindo do ponto central do planejamento fatorial em direção a regiões de melhores respostas. O caminho de ascensão máxima pode ser obtido através do gráfico (Figura 13) ou calculando os valores dos pontos como segue:

Começando do centro da região experimental, o caminho seguido é o movimento simultâneo de $\beta_2 = + 4,30$ unidades em X_2 para cada $\beta_1 = + 2,35$ unidades movidas em X_1 , ou equivalentemente $4,50 / 2,35 = 1,91$ unidades em X_2 para unidades em X_1 .

⁹ Se o planejamento experimental for deslocado nesta direção o progresso em direção ao ótimo será mais rápido e eficiente.

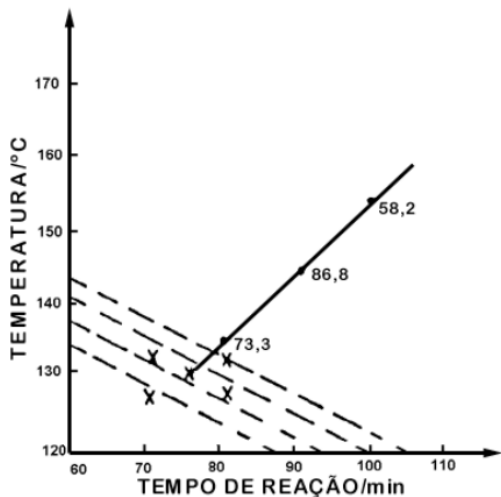


Figura 13 - Linhas de contorno para a superfície de respostas do caminho de ascensão ao máximo. $62,01 - Y + 2,35 X_1 + 4,50 X_2 = 0$. (x) pontos do planejamento fatorial. (o) caminho de ascensão ao máximo.

Para o exemplo adotado anteriormente, uma série de experimentos convenientes foi escolhida sobre o caminho de ascensão máxima experimentos nas condições definidas por este caminho, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Caminho de ascensão ao máximo

Experimento	Variáveis				Respostas Rend., g
	Reais t (min)	Reais T (°C)	Escalonadas X ₁	Escalonadas X ₂	
0	75	130,0	0	0	62,3*
1	80	134,8	1	1,91	73,3
2	90	144,4	3	5,74	86,8
3	100	153,9	5	9,57	58,2

* Média dos resultados do ponto central.

O experimento 3 forneceu um rendimento de 58,2, menor que o rendimento do experimento 2, indicando que o movimento de 2 para 3 foi grande demais ultrapassando a região de melhor resposta. Portanto, a região compreendida entre 90-100 min e 144-154 °C deve ser melhor explorada.

Segundo planejamento de primeira ordem

Um novo planejamento fatorial 2² com ponto central situado próximo ao experimento 2 (Tabela 9) é efetuado (isto é, tempo de 90 min e temperatura de 145 °C). Este planejamento explorou a região: tempo 80 a 100 min e temperatura 140 a 150 °C, e os resultados se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Segundo planejamento fatorial 2² com replicatas no ponto central

Experimento	Variáveis				Respostas Rend., g
	Reais t (min)	Reais T (°C)	Escalonadas X ₁	Escalonadas X ₂	
1	80	140,0	-1	-1	78,8
2	100	140,0	+1	-1	84,5
3	80	150,0	-1	+1	91,2
4	100	150,0	+1	+1	77,4
5	90	145,0	0	0	89,7
6	90	145,0	0	0	86,8

Aplicando novamente o modelo polinomial de primeiro grau temos a equação de superfície de respostas:

$$Y = 84,73 - 2,03 X_1 + 1,33 X_2$$

$$(\pm 0,61) \quad (\pm 0,75) \quad (\pm 0,75)$$

Avaliando-se o valor do termo de interação e a curvatura da superfície de respostas, modelo matemático dado pela equação anterior, temos:

$$\beta_{12} = -4,88 \pm 0,75$$

$$\beta_{11} + \beta_{22} = -5,28 \pm 1,15$$

Estes valores mostram que na presente situação a equação polinomial de primeiro grau é inadequada para representar a função de resposta local.

Planejamento de segunda ordem

Como a aproximação polinomial de primeiro grau mostrou ser inadequada na nova região experimental, uma aproximação polinomial de segundo grau é agora considerada:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \xi$$

Para estimar eficientemente todos os seis coeficientes neste modelo e para fornecer uma análise apropriada e determinação de erro, o segundo fatorial (Tabela 10) foi ampliado com um planejamento tipo estrela¹⁰. Este planejamento constituído de quatro pontos axiais e duas novas replicatas para o ponto central, mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Planejamento fatorial complementar tipo estrela

Experimento	Variáveis				Respostas
	Reais		Escalonadas		
	t (min)	T (°C)	X ₁	X ₂	Rend., g
7	76	145,0	$-(2)^{1/2}$	0	83,3
8	104	145,0	$+(2)^{1/2}$	0	81,2
9	90	138,0	0	$-(2)^{1/2}$	81,2
10	90	152,0	0	$+(2)^{1/2}$	79,5
11	90	145,0	0	0	87,0
12	90	145,0	0	0	86,0

Reunindo os pontos experimentais das Tabelas 10 e 11 podemos ter uma visão das regiões das variáveis que foram exploradas, como representado na Figura 14.

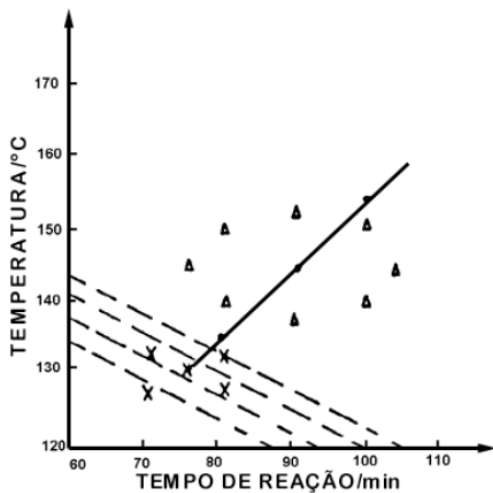


Figura 14 - Representação do planejamento fatorial composto. (x) pontos da primeira região explorada. (o) planejamento estrela.

O ajuste da equação do segundo grau pelos mínimos quadrados para os resultados do planejamento fatorial composto (experimentos de 1 a 12, Tabelas 10 e 11) fornecem a seguinte equação:

$$Y = 81,36 - 1,39X_1 + 0,37X_2 - 2,15X_1^2 - 3,12X_2^2 - 4,88X_1X_2$$

Recomenda-se o uso de programa computacional de regressão linear múltipla para obtenção dos coeficientes destas equações, o que diminui a probabilidade de erros na manipulação dos números.

Ainda, com respeito a equação dos segundo grau para a superfície de respostas, temos que a verificação da validade

do modelo nos fornece:

$$\beta_{111} - \beta_{122} = 1,28 \pm 1,06$$

$$\beta_{222} - \beta_{122} = -1,93 \pm 1,06$$

Nota-se que o modelo polinomial do segundo grau é ligeiramente inadequado, portanto:

1. aceita-se o modelo;
2. desloca-se o sistema para mais perto do máximo ou
3. busca-se um modelo com polinômio do terceiro grau.

Aceitando-se o modelo, observa-se a superfície de resposta representada pelas linhas de contorno da Figura 15. Neste exemplo do método de superfície de respostas, admitindo, portanto, que os efeitos de terceira ordem são insignificantes, pela maximização analítica da equação polinomial do segundo grau, que representa a superfície de resposta, chega-se aos valores de X₁ e X₂ que maximizam Y. Obtêm-se, portanto os valores de tempo de reação e temperatura que tornam o rendimento máximo.

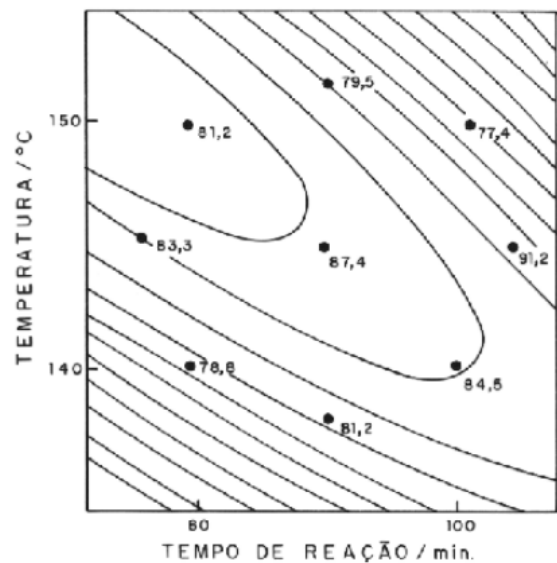


Figura 15 - Linhas de contorno da superfície de respostas.

¹⁰ O fatorial do tipo estrela corresponde a adicionarmos ao planejamento já existente, utilizado para o ajuste do modelo linear, um planejamento idêntico, porém girado de 45° em relação à orientação do planejamento inicial.

Referências

1. **Burton, K.W.C.; Nickless, G.**, "Optimization Via Simplex. Part I. Background, definitions and a simple application". *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 1987, 1: 135- 149.
2. **Beveridge, G.S.G.; Schechter, R.S.**, "Optimization: Theory and Practice". McGraw-Hill, New York, 1970.
3. **Deming, S.N.; Morgan, S.L.**, "Simplex Optimization of Variables in Analytical Chemistry", *Anal. Chem.*, 1973, 45: 278 A-283 A.
4. **Eiras, S.P.; Cuelbas, C. J.; de Andrade, J.C.**, "Um Estudo Comparativo sobre a Eficiência de Estratégias Quimiométricas de Otimização", *Quím. Nova*, 1994, 16: 216 - 219.
5. **Fisher, R. A.**, "The Design of Experiments". Oliver & Boyd, Edinburg, 1935.
6. **Splendey, W. ; Hext, G. R.; Himsworth, F. R.**, "Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation" *Technometrics*, 1962, 4: 441-461.
7. **Nelder, J.A.; Mead,D.R.**, "A simplex method for function minimization" *Computer J.* 1965, 7: 308-12.
8. **Routh,M.W.; Swartz,P.A.; Denton,M. B.**, "Performance of the super modified simplex" *Anal. Chem.* 1977,49: 1422-1428.
9. **Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S.; Bruns, R.E.**, "Planejamento e Otimização de Experimentos". Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
10. **Brereton, R. G.**, "Chemometrics in Analytical Chemistry - A Review", *Analyst*, 1987, 112: 1635 - 1657.
11. **Box, G.P.G.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.**, "Statistics for Experimenter: An Introduction To Design, Data Analysis And Model Building". John Wiley & Sons, New York, 1978.
12. **Legret, M.; Divet, L.**, "Application of Factorial - designs in Optimization of the Determination of Lead by Electrothermal atomization", *Analisis*, 1988, 16: 97 - 106.