



TANIA MIRANDA NEPOMUCENA

**ANÁLISE DA CRISTA EM EXPERIMENTOS DE
MISTURAS COM RESTRIÇÃO NA VARIÂNCIA
DE PREDIÇÃO**

LAVRAS – MG

2013

TANIA MIRANDA NEPOMUCENA

**ANÁLISE DA CRISTA EM EXPERIMENTOS DE MISTURAS COM
RESTRIÇÃO NA VARIÂNCIA DE PREDIÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, área de concentração em Estatística e Experimentação Agropecuária, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Marcelo Ângelo Cirillo

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Nepomucena, Tania Miranda.

Análise da crista em experimentos de misturas com restrição na
variância de predição / Tania Miranda Nepomucena. – Lavras :
UFLA, 2013.

150 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Marcelo Angelo Cirillo.

Bibliografia.

1. Modelo Kronecker. 2. Multicolinearidade. 3. Variância de
predição. 4. Otimização. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD – 519.54

TANIA MIRANDA NEPOMUCENA

**ANÁLISE DA CRISTA EM EXPERIMENTOS DE MISTURAS COM
RESTRIÇÃO NA VARIÂNCIA DE PREDIÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, área de concentração em Estatística e Experimentação Agropecuária, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 07 de março de 2013.

Dr. Fortunato Silva de Menezes	UFLA
Dr. José Ayrton Rodrigues Nunes	UFLA
Dra. Juliana Garcia Cespedes	UNIFESP
Dr. Júlio Sílvio de Sousa Bueno	UFLA

Dr. Marcelo Ângelo Cirillo
Orientador

LAVRAS – MG

2013

Dedico a **DEUS**,
por me proporcionar esta importante conquista.

Ofereço

Aos meus pais,
Antonio Castro Nepomucena e Augusta Miranda Nepomucena,
pelos ensinamentos de vida, respeito, amor e confiança.

Aos meus grandes amigos,
Zildelina e Alderino (in memoriam),
pela preocupação constante, bondade e incentivo.

Aos meus queridos irmãos,
Elias, Carmen, Luiz, Rubens, Silvia, Sandra, Sergio, Luzia e Cristiane, e as
irmãs de coração **Alzira, Luana e Amanda**,
pelo companheirismo, apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, força maior de todo ser humano;

À minha querida mãe, pelo amor, carinho e ensinamentos tão especiais;

Ao meu querido pai, pelo companheirismo, amor e confiança sempre dedicados a mim;

Ao meu companheiro Ricardo, pela compreensão, apoio e incentivo;

Ao professor Marcelo Ângelo Cirillo, pela amizade, compreensão, orientação e apoio na elaboração deste trabalho;

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de concluir o mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária;

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UFLA, pelo incentivo e apoio no desenvolvimento de pesquisas;

Ao Departamento de Ciências Exatas, pelo empenho e incentivo durante o curso de doutorado;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano - Campus Catu-BA, pelo apoio no decorrer da realização do curso;

A todos os professores do Departamento de Ciências Exatas da UFLA, pela atenção, competência e colaboração na formação de novos profissionais;

Aos funcionários do Departamento de Ciências Exatas da UFLA, pela simpatia, dedicação e eficiência com que sempre nos atenderam;

Aos meus amigos e colegas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano - Campus Catu-BA, pelo incentivo, apoio e amizade;

Ao quarteto de primas queridas: Zildelina (in memoriam), Alzirinha, Luana, Amanda e ao meu grande amigo Alderino (in memoriam), pelo cuidado especial sempre dedicado a mim;

Aos meus grandes companheiros de curso e ao mesmo tempo amigos: Ana Paula, Ana Lúcia, Augusto, Edcarlos, Leandro, Moisés, Paulo, Adriana e

Fernanda, pela convivência, troca de conhecimentos e momentos de alegria. A todos os colegas da Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária da UFLA;

Aos meus queridos irmãos Elias, Carmen, Luiz, Rubens, Silvia, Sandra, Sergio, Luzia e Cristiane, pela união e compreensão;

À banca de defesa, formada pelos professores Fortunato Silva Menezes, José Airton Rodrigues Nunes, Juliana Garcia Cespedes e Júlio Sílvio de Sousa Bueno, por terem aceitado o convite e colaboraram para a conclusão deste trabalho;

A todos os familiares e demais pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para esta minha conquista.

RESUMO GERAL

Na composição deste trabalho estão presentes dois artigos. No primeiro artigo o estudo apresenta a aplicação da análise da crista adaptada ao planejamento de misturas considerando os modelos Scheffé (S-model) e Kronecker (K-model) quadráticos. A metodologia proposta foi realizada com dados de um experimento envolvendo misturas com três componentes, cujo objetivo foi maximizar a resposta predita. Os resultados obtidos utilizando o modelo de Kronecker foram satisfatórios em comparação com a solução fornecida por meio do modelo de Scheffé, mais conhecido na literatura. O segundo artigo apresenta uma metodologia de análise da crista para experimentos de mistura considerando a modificação sugerida por Khuri e Myers em conjunto com as propostas de Draper e Pukelsheim, objetivando por meio da trajetória da crista alcançar o valor máximo ou mínimo da resposta predita sob uma variância de predição condicionada a uma restrição. Foram utilizados dados de misturas cujos componentes não estão restritos e misturas de componentes com limite inferior e /ou superior, visando maximizar a resposta predita com a variância de predição sob restrição. O procedimento sugerido foi avaliado por meio da comparação entre os resultados obtidos pelas propostas de Draper e Pukelsheim disponíveis na literatura. Verificou-se que a metodologia proposta teve êxito ao possibilitar o alcance de resposta predita com valor superior ao máximo considerado pelos métodos já existentes, acompanhado de uma variância de predição ainda menor. Foram também fornecidas respostas preditas com valores um pouco abaixo do máximo, porém com a vantagem de fornecer uma variância de predição inferior em tamanho.

Palavras-chave: Misturas. Modelo Kronecker. Análise da crista. Multicolinearidade. Variância de predição. Otimização.

GENERAL ABSTRACT

Two articles are present in the composition of this work. In the first article the study presents the application of ridge analysis adapted to mixture planning considering the Scheffé (S-model) and Kronecker (K-model) quadratic models. The proposed methodology was performed with data from an experiment involving mixtures with three components, which objective was to maximize the predicted response. The results obtained using the Kronecker model were satisfactory in comparison to the solution provided by the Scheffé model, most known in literature. The second article presents a ridge analysis methodology for mixture experiments considering the modification suggested by Khuri and Myers in conjunction with the proposals from Draper and Pukelsheim, aiming at reaching the maximum or minimum value of the predicted response by means of the ridge trajectory under a prediction variance conditioned to a restriction. We used the data of mixtures of which components are not restricted and component mixtures with inferior and/or superior limit, aiming at maximizing the predicted response with the prediction variance under restriction. The suggested procedure was evaluated by a comparison between the results obtained from Draper and Pukelsheim's proposals available in literature. We verified that the proposed methodology obtained success when allowing us to reach the predicted response with a value superior to the maximum considered by the already existing methods, accompanied by a smaller prediction variance. Predicted responses with values slightly lower than the maximum were also provided, however with a prediction variance smaller in size.

Keywords: Mixtures. Kronecker model. Ridge analysis. Multicollinearity. Prediction variance. Optimization.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

- Figura 1 Espaço de misturas: (a) dois componentes (b) três componentes ... 23
- Figura 2 Sistema de coordenadas para misturas de três componentes 23
- Figura 3 Representação da superfície plana do modelo linear sendo β_i a resposta esperada para a mistura pura $x_i = 1, x_j = 0, i \neq j$ 28
- Figura 4 Representação do modelo quadrático com efeito sinérgico β_{ij} , de combinações binárias..... 28
- Figura 5 Nomenclatura das respostas nos pontos do simplex-lattice $\{3, 3\}$ 30
- Figura 6 Delineamento simplex-centroides para quatro componentes..... 35
- Figura 7 Delineamento axial de três componentes sendo Δ a equidistância dos pontos..... 36
- Figura 8 Regiões de misturas restritas: (a) limites inferiores, (b) limites superiores, (c) limites inferiores e superiores 38

ARTIGO 1

- Figura 1 Distribuição dos pontos experimentais (misturas) em um simplex que garanta a restrição de que para qualquer ponto, a somas dos três componentes deverá ser unitária..... 68
- Figura 2 Curvas de nível dos fatores hexano, acetona e álcool etílico para o percentual de óleo extraído da polpa de Pequi..... 79
- Figura 3 (a) Variação do raio R em relação ao valor do λ_{K2} (Kronecker), (b) Variação do raio R em relação ao valor do λ_{S2} (Scheffé) 83

ARTIGO 2

- Figura 1 Resultados apresentados pela análise da crista para misturas com restrição na variância de predição considerando diferentes valores de k..... 116

Figura 2	Comparativo entre raio versus resposta e variância de predição na análise da crista de misturas com variância de predição condicionada a $\left v_{om} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}\right \leq 0,001$	118
Figura 3	O trajeto descrito pelas coordenadas (x_1, x_2, x_3, x_4) quando se deslocam do foco $\mathbf{f} = (0,21; 0,21; 0,04; 0,44)$ para o ponto de resposta máxima, com $k = -800$	119
Figura 4	Análise da crista para misturas com restrição na variância de predição. (a) Comparação dos resultados para $k = 0$ e $k = 7$. (b) Resultados de $k = 0$ e $k = 7$ comparados com de outros valores.....	124
Figura 5	Comparativo entre o dimensionamento da variância de predição na análise da crista para misturas com $k = 7$ ($\text{var}[\hat{y}(\mathbf{x})]/\sigma^2$ restrita) e $k = 0$ (livre de restrição)	126

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1	Nomenclatura de Scheffé para misturas de três componentes no simplex-lattice {3,3}	31
----------	--	----

ARTIGO 1

Tabela 1	Planejamento experimental das misturas e os valores médios do percentual de óleo extraído da polpa de Pequi.....	76
Tabela 2	Caminho ridge para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando o modelo de segunda ordem de Scheffé	80
Tabela 3	Caminho ridge para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando o modelo de segunda ordem de Kronecker.....	81
Tabela 4	Estimativas dos parâmetros do modelo quadrático obtidas com a aplicação dos métodos: Scheffe (S-Model) e Kroncker (K-Model)	84
Tabela 5	Análise de variância para o modelo quadrático ajustado para o percentual de óleo extraído da polpa de pequi	85

ARTIGO 2

Tabela 1	Delineamento experimental usado por Anik e Sukumar (1981) que definiu o espaço de interesse das misturas e as respostas obtidas	102
Tabela 2	Delineamento experimental usado por Kurotori (1966) que definiu o espaço de interesse das misturas e o desempenho do propulsor.....	104
Tabela 3	Planejamento experimental das misturas e os valores médios do percentual de óleo extraído da polpa de Pequi.....	105

Tabela 4	Resultados obtidos a partir da análise da crista para experimentos de mistura com múltiplas restrições lineares proposta por Draper e Pukelsheim (2002).....	114
Tabela 5	Trajetória da crista para experimentos de misturas com variância de predição condicionada à restrição $\left v_{om} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}\right \leq c = 0,001$, conforme proposto neste trabalho	117
Tabela 6	Resultados obtidos a partir da análise da crista proposta por Draper e Pukelsheim (2000) para experimentos de misturas.....	121
Tabela 7	Resultados na análise da crista para experimentos de misturas com variância de predição condicionada à restrição $\left v_{om} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}\right \leq c = 0,055$, conforme proposto neste trabalho	123
Tabela 8	Trajetória da crista para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando o modelo de segunda ordem de Scheffé	128
Tabela 9	Caminho da crista para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando a análise da crista para misturas com restrição na variância de predição	130

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	14
1	CONTEXTUALIZAÇÃO	14
1.1	Objetivos do trabalho	15
1.2	Organização do trabalho	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Metodologia de superfície de resposta	17
2.2	Modelo polinomial para dados coletados nos pontos do delineamento	18
2.3	Planejamentos de misturas	21
2.3.1	Delineamentos Simplex	24
2.3.2	Restrições sobre as proporções dos componentes das misturas	36
2.4	Multicolinearidade	41
2.5	Análise da crista	43
2.6	Análise da crista modificada	47
2.7	Análise da crista em misturas	52
2.8	Análise da crista generalizada sob restrições lineares	56
3	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	62
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	64
	ARTIGO 1 Modelo ridge em planejamentos de misturas: uma aplicação na extração da polpa de pequi	64
	ARTIGO 2 Construção de uma trajetória da crista em experimentos de misturas na obtenção de um ótimo com restrição na variância de predição	89
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE	135

PRIMEIRA PARTE

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Há várias décadas, pesquisadores têm desenvolvido uma teoria própria na área de experimentação com misturas. De um modo geral, o objetivo é melhorar o desempenho de processos industriais, sistematizando a aplicação dos componentes para obtenção de um produto que apresente as propriedades de interesse.

Uma metodologia interessante para que a mistura seja adequadamente processada, permitindo a obtenção de um produto final com as características desejadas, capaz de desempenhar a função para a qual foi projetado, compreende em técnicas estatísticas apropriadas, não só para a obtenção de delineamentos que relacionem uma resposta aos níveis das variáveis de entrada, mas também a procedimentos para descrição e exploração da superfície de resposta que fornece um melhor entendimento do resultado global do sistema.

Na estatística, dispõem-se da metodologia de superfície de resposta que consiste de uma combinação de técnicas estatísticas e matemáticas para planejamento e modelagem de experimentos visando à otimização(neologismo) de respostas. Em superfície de resposta, a técnica denominada por análise *ridge*, traduzido em português, análise de cume ou análise da crista, apresenta vantagens importantes para experimentos com duas ou mais variáveis independentes, fornecendo uma trajetória que se desloca a partir da origem ou de qualquer outro ponto selecionado, para uma resposta mínima ou máxima. A aplicação desse procedimento pode ocorrer quando existe a presença de multicolinearidade entre as variáveis explanatórias, que causa problemas do tipo variância de predição inflacionada e estimativa imprecisa dos parâmetros.

A pesquisa de novas estratégias de análises experimentais, que apresentem maior precisão na estimação e predição de valores, tem despertado interesse, visto que métodos mais apropriados à natureza de cada experimento podem ser selecionados. Nesse contexto, a análise da crista tem recebido modificações que visam qualidade do processo de análise e consequentemente de condições que conduzam a respostas ótimas.

1.1 Objetivos do trabalho

Propor uma metodologia de análise da crista em experimentos de mistura contemplando a modificação sugerida por Khuri e Myers (1979) conjuntamente com as propostas de Draper e Pukelsheim (2000, 2002), ou seja, por meio da trajetória da crista alcançar o valor máximo ou mínimo da resposta predita sob uma variância de predição condicionada a uma restrição.

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- a) Apresentar comparação referente ao emprego do modelo quadrático Kronecker em relação ao modelo Scheffé comumente usado em experimentos de misturas, ambos seguidos da aplicação de análise da crista sugerida por Draper e Pukelsheim (2000) para superfície de respostas de misturas.
- b) Aplicar a metodologia da análise da crista em experimentos de mistura contemplando a modificação sugerida por Khuri e Myers (1979) conjuntamente com as propostas de Draper e Pukelsheim (2000, 2002).
- c) Avaliar os resultados obtidos na análise da crista em experimentos de misturas que consideram em conjunto as propostas apresentadas por Draper e Pukelsheim (2000, 2002) e Khuri e Myers (1979), por

meio de comparações dos resultados disponíveis na literatura, obtidos pela análise da crista na concepção inicial.

1.2 Organização do trabalho

A tese está organizada em formato de artigo, sendo constituída por partes que se compõem da seguinte forma:

1. A primeira parte é composta de uma introdução, na qual o trabalho é contextualizado, os objetivos são dispostos e na sequência é exposto o referencial teórico para fundamentação do que é proposto nos artigos. A segunda parte é constituída por dois artigos:

1.1. O artigo 1 consistiu em se ajustar os modelos Scheffé (S-Model) e Kronecker (K-model) em seguida realizar a aplicação da técnica de análise da crista adaptada à metodologia de superfícies de respostas para misturas. A partir dos resultados obtidos foram feitas considerações sobre o modelo quadrático Kronecker comparando-se com o usual modelo Scheffé.

1.2. O artigo 2 apresenta uma proposta metodológica de análise da crista em experimentos de misturas considerando a modificação sugerida por Khuri e Myers (1979) combinada com as propostas de Draper e Pukelsheim (2000, 2002). Dessa forma, por meio da trajetória da crista o valor máximo da resposta predita é alcançado sob uma variância de predição condicionada a uma restrição.

1.3. Na última seção da tese são apresentados aspectos sobre o tema do trabalho desenvolvido e algumas perspectivas de estudos futuros.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (RSM) consiste de uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos seguidas de fundamentos básicos para análise de regressão e métodos de otimização. É de grande importância e aplicabilidade nas pesquisas industriais, particularmente em situações em que várias variáveis influenciam potencialmente no desempenho ou qualidade de um processo ou produto (MONTGOMERY, 2006).

As técnicas estatísticas e matemáticas disponibilizadas pela metodologia de superfície de resposta relacionam respostas às variáveis de entrada, com o objetivo de investigar o grau de influência das variáveis em conjunto e, individualmente, sobre os elementos resultantes do processo. Com base nas informações sobre a importância e o efeito produzido pelas variáveis, podem ser feitas seleções de variáveis ou de valores de entrada visando aperfeiçoar a resposta e garantir a confiabilidade dos resultados.

Box e Draper (1976 citados por BOX; DRAPER, 2007) apresentaram algumas propriedades que devem ser observadas na escolha de um delineamento de superfície de resposta. De acordo com os autores, a depender das circunstâncias experimentais, esses critérios podem ter importâncias relativas:

- a) Gerar informação da região experimental R .
- b) Assegurar que o valor ajustado $\hat{y}$ em $\mathbf{x}$, seja tão próximo quanto possível do valor real $\eta(\mathbf{x})$.
- c) Fornecer possibilidade de detectar falta de ajuste.
- d) Realizar experimentos em blocos.
- e) Construir planejamentos de ordem crescente sequencialmente.

- f) Obter estimativa interna da variância do erro.
- g) Ser robusto a observações discrepantes e a violação das suposições teóricas.
- h) Requerer um número mínimo de pontos experimentais.
- i) Fornecer padrões simples da distribuição dos dados que permitam visualização rápida.
- j) Evitar complexidade de cálculos.
- k) Apresentar robustez na presença de erros no conjunto das variáveis preditoras.
- l) Não requerer um número impraticável de níveis das variáveis preditoras.
- m) Avaliar, posteriormente, a suposição de homogeneidade de variâncias.

Atkinson, Donev e Tobias (2007) definem que um delineamento ideal apresenta um valor mínimo da variância dos parâmetros estimados no modelo linear, assim como da variância da resposta predita. Acrescentam também que um delineamento adequado para uma propriedade pode não ser tão apropriado para outra.

2.2 Modelo polinomial para dados coletados nos pontos do delineamento

Entre os diversos critérios a serem observados em um experimento, a atenção deverá estar voltada na relação entre o delineamento experimental, a região de confiança dos parâmetros e a variância da resposta predita.

A forma geral de um modelo de regressão polinomial, considerando um experimento com q fatores, tem a seguinte representação:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1)$$

Sendo $\mathbf{y}$ o vetor de dimensão $n \times 1$ correspondente aos valores observados, $\mathbf{X} = [\mathbf{f}(\mathbf{x}_1), \mathbf{f}(\mathbf{x}_2), \dots, \mathbf{f}(\mathbf{x}_n)]^T$ a matriz de dimensão $n \times p$ ($q \leq p$), com $\mathbf{x}_i$ sendo o vetor de configurações do delineamento no i -ésimo ensaio experimental ($i=1, 2, \dots, n$), $\boldsymbol{\beta}$ o vetor dos parâmetros de dimensão $p \times 1$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$ o vetor dos erros de dimensão $n \times 1$. Ao estimar os elementos do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\beta}$, a inversa da matriz de informação $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ de ordem p , envolvida no processo de estimação, é formada por elementos proporcionais às variâncias e covariâncias dos elementos em $\mathbf{b}$, vetor de dimensão $p \times 1$, formado por estimativas geradas pelos estimadores de quadrados mínimos dos parâmetros de $\boldsymbol{\beta}$.

A região de confiança $100(1-\alpha)\%$ relacionada aos p elementos do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\beta}$, sob a suposição que $\boldsymbol{\varepsilon}$ tem distribuição normal, com vetor de médias iguais a zero e matriz de covariâncias $\sigma^2 \mathbf{I}$, apresenta forma elipsoidal determinada por:

$$(\boldsymbol{\beta} - \mathbf{b})^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{b}) \leq ps^2 F_{p,v,1-\alpha}, \quad (2)$$

sendo s^2 a estimativa da variância residual, σ^2 , com v graus de liberdade, $F_{p,v,1-\alpha}$ é o valor da distribuição F com p e v graus de liberdade e nível de significância α .

As ideias associadas com a escolha de um delineamento são quase sempre centradas na seleção de configurações de $\mathbf{X}$. Os autovalores

$e_1, e_2, \dots, e_p$ da matriz $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ são diretamente proporcionais ao quadrado do comprimento dos eixos principais da elipsóide (2) (ATKINSON; DONEV; TOBIAS, 2007).

Segundo Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009), em análise de superfície de resposta existe uma considerável atenção para o uso de gráficos de curvas de nível da superfície estimada e também para a obtenção de condições ótimas do processo, alcançadas por meio de um modelo. O ponto estacionário computado, de resposta máxima ou mínima, é apenas uma estimativa, e qualquer ponto ou contorno possui variabilidade amostral. A variância da resposta predita, sob a suposição de variância constante do erro, σ^2 , é dada pela expressão:

$$\text{var}[\hat{y}] = \sigma^2 \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}). \quad (3)$$

sendo $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (1, x_1, x_2, \dots, x_q, x_1 x_2, x_1 x_3, \dots, x_{q-1} x_q, x_1^2, x_2^2, \dots, x_q^2)^T$, um vetor de dimensão $p \times 1$, cujo primeiro elemento é igual a 1 e os demais $p - 1$ elementos são funções de $x_1, x_2, \dots, x_q$.

Como resultado, o erro padrão estimado de $\hat{y}$ é calculado por meio da fórmula:

$$s_{\hat{y}} = s \sqrt{\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x})}, \quad (4)$$

sendo s a raiz do quadrado médio residual da superfície da resposta ajustada, que para um modelo com p parâmetros é dado por

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-p)}}.$$

Uma ideia relativa à qualidade do valor da resposta predita em pontos da região do delineamento pode ser dada pelo erro padrão. A estatística do erro padrão é usada na construção de intervalos de confiança para a resposta predita $\hat{y}$. Assim, a predição fornecida por um ponto $\mathbf{x}$, tem região de confiança $100(1 - \alpha)\%$, para a resposta média $E(y | \mathbf{x})$ determinada por:

$$\hat{y} \pm t_{(\alpha/2, n-p)} s \sqrt{\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x})}, \quad (5)$$

sendo $t_{(\alpha/2, n-p)}$ o valor da distribuição t com nível de significância $\alpha/2$ e $n - p$ graus de liberdade.

2.3 Planejamentos de misturas

Planejamentos de misturas apresentam características particulares. Em geral, quando se alteram as variáveis independentes de um experimento são esperadas mudanças na variável resposta. Em ensaios com misturas, quaisquer variações que ocorram nos componentes, provocam uma alteração proporcional na resposta, isto é, se as frações dos componentes forem duplicadas, a mistura também duplicará.

De acordo com Scheffé (1958, 1963), em experimentos de misturas é considerado que a propriedade estudada depende apenas das x_i proporções dos q componentes presentes, sujeitas às seguintes restrições:

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (6)$$

As proporções dos diversos componentes não são independentes, pois de acordo com (6), nas misturas as proporções se distribuem de modo que $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$.

Graficamente, na Figura 1, estão representados espaços de misturas com dois e três componentes. Observa-se que, se $q = 2$, o espaço se resume em uma linha reta $x_1 + x_2 = 1$ e para $q = 3$ se tem um triângulo equilátero.

No caso de $q = 3$, cada lado do triângulo representa uma mistura binária e os vértices representam as formulações de componentes puros. No interior do triângulo estão contidas as possíveis misturas ternárias (Figura 2).

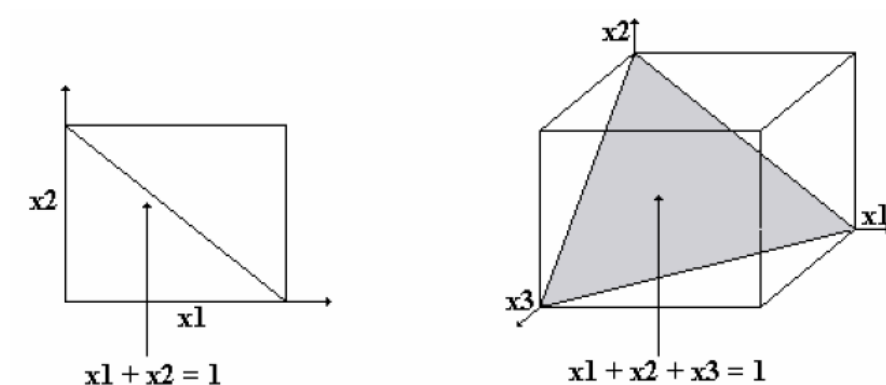


Figura 1 Espaço de misturas: (a) dois componentes (b) três componentes

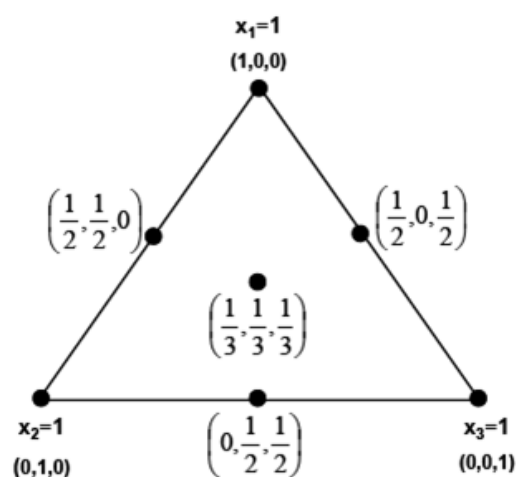


Figura 2 Sistema de coordenadas para misturas de três componentes

A abordagem teórica referente à experimentação e modelagem para planejamentos de misturas, engloba delineamentos específicos e regressão polinomial adequada às particularidades inerentes a ensaios realizados com

proporções de q componentes (CORNELL, 2002). Para atender as especificidades próprias da experimentação com misturas, Scheffé (1958, 1963) introduziu os delineamentos simplex-lattice e simplex-centroides.

2.3.1 Delineamentos Simplex

Nos projetos de misturas, o sistema de coordenadas usado para os valores de x_i , $i = 1, 2, 3, \dots, q$, é chamado sistema de coordenada simplex. Os delineamentos simplex-lattice e simplex-centroides, estabelecidos por Scheffé (1958, 1963) para experimentação com misturas, consistem de um espaço simplex regular $(q-1)$ -dimensional, conforme se pode observar nas Figuras 1 e 2.

O planejamento simplex-lattice $\{q, m\}$ é assim denominado para misturas com q componentes e com modelo polinomial ajustado de ordem m . Nesse tipo de planejamento são $m+1$ proporções, igualmente espaçadas no delineamento, testadas para cada fator. Os níveis dos fatores x_i são obtidos do seguinte modo:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1; \text{ para } i = 1, 2, \dots, q. \quad (7)$$

O número de pontos do delineamento simplex-lattice $\{q, m\}$ corresponde à

$$\binom{m+q-1}{m} = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!}. \quad (8)$$

Além da região experimental, a modelagem de misturas também difere dos problemas de regressão ordinária na forma do modelo polinomial (KHURI; CORNELL, 1996).

De acordo com Cornell (2002), em geral, a função de regressão ajustada para dados coletados no simplex-lattice $\{q, m\}$ é deduzida fazendo algumas alterações na equação:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^q \sum_{j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j \leq k}^q \sum_{j \leq k}^q \sum_{k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots, \quad (9)$$

cujos os termos são incluídos até o m-ésimo grau, sendo η a resposta esperada da mistura proposta. Porém, nas misturas, a expressão (9) está sujeita à restrição $\sum_{i=1}^q x_i = 1$, e, portanto as estimativas dos parâmetros $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}, \dots$ associados com os termos não são únicas.

Assim, uma alternativa para remover a dependência entre os componentes x_i é substituir:

$$x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i \quad (10)$$

na equação (9). Porém, essa metodologia não é recomendável, visto que obscurece o efeito do q-ésimo elemento da mistura. Scheffé (1958, 1963) apresentou uma solução mais plausível, que consiste em transformar a equação na forma canônica de Scheffé. Em nível de exemplificação, pode-se mostrar a obtenção do conhecido modelo de Scheffé (conhecido por S-model), para $m = 2$, a partir dos passos:

- a) Em (9), o parâmetro β_0 é substituído por $\beta_0(x_1 + x_2 + \dots + x_q)$, já que $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$;
- b) Sendo a proporção $x_i = 1 - \sum_{j \neq i}^q x_j$, pode-se obter $x_i^2 = x_i \left(1 - \sum_{j \neq i}^q x_j\right)$ e substituir no termo x_i^2 da equação (9). Então, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \eta &= \beta_0 \left(\sum_{i=1}^q x_i \right) + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \beta_{ii} x_i \left(1 - \sum_{j \neq i}^q x_j \right) + \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \\
 &= \sum_{i=1}^q (\beta_0 + \beta_i + \beta_{ii}) x_i - \sum_{i=1}^q \beta_{ii} x_i \sum_{j \neq i}^q x_j + \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \\
 &= \sum_{i=1}^q \beta_i^* x_i + \sum_{i < j}^q \beta_{ij}^* x_i x_j
 \end{aligned} \tag{11}$$

Os asteriscos foram atribuídos aos parâmetros para preservar os parâmetros do polinômio geral (9) separados dos parâmetros do polinômio $\{q = 3, m = 2\}$. Removendo-se os asteriscos de $\beta_i^* = \beta_0 + \beta_i + \beta_{ii}$ e $\beta_{ij}^* = \beta_{ij} - \beta_{ii} - \beta_{jj}$, usa-se β_i e β_{ij} nos polinômios $\{q, m\}$. Em geral, a forma canônica de Scheffé em modelos de misturas são como seguem:

Linear:

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \tag{12}$$

Quadrático:

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \tag{13}$$

$$\tag{14}$$

Cúbico completo:

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \delta_{12} x_1 x_2 \cdot (x_1 - x_2) + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$$

Cúbico especial:

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3. \quad (15)$$

Nas equações (12)-(15), η é a resposta esperada da mistura proposta, os parâmetros β_i representam a resposta esperada para a mistura pura $x_i = 1, x_j = 0, i \neq j$, e é a altura da superfície da mistura no vértice, conforme pode ser visto na Figura 3. Na mistura de composição quadrática, o termo $\beta_{ij} x_i x_j$ representa uma alteração da resposta do modelo quadrático sobre o modelo linear, chamado sinergismo quando positiva, e antagonismo se negativa. É dito, então, que os componentes da interação apresentam efeito sinérgico, quando os valores preditos do modelo quadrático excedem os valores preditos do modelo linear (Figura 4), caso contrário, o efeito é antagônico.

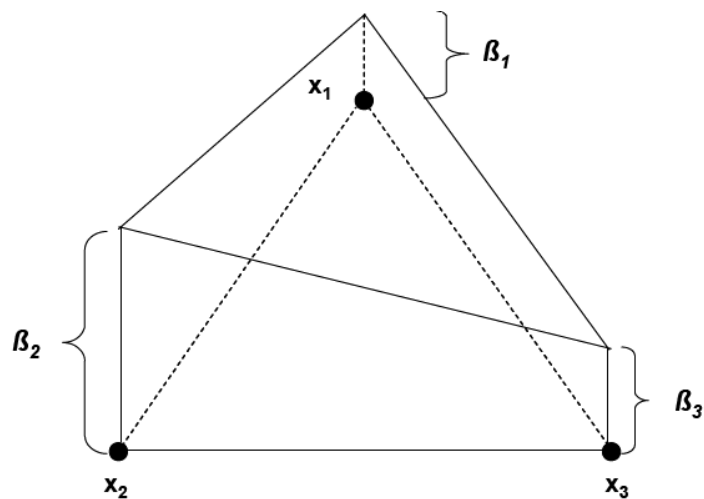


Figura 3 Representação da superfície plana do modelo linear sendo β_i a resposta esperada para a mistura pura $x_i = 1, x_j = 0, i \neq j$

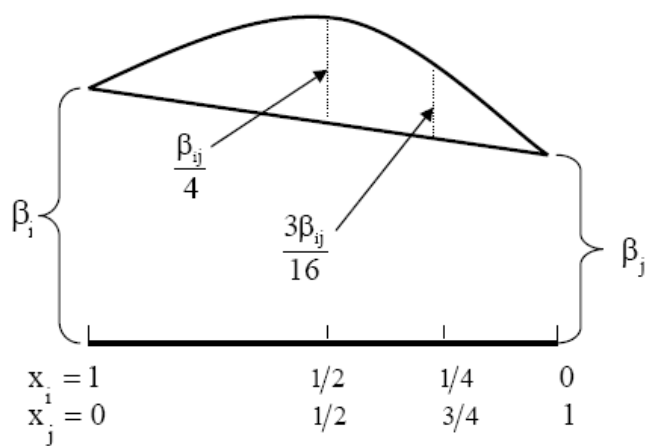


Figura 4 Representação do modelo quadrático com efeito sinérgico β_{ij} , de combinações binárias

No modelo cúbico, o termo $\delta_{ij}x_i x_j (x_i - x_j)$ permite modelar sinergismo e antagonismo nas margens $x_i - x_j$ do simplex, enquanto os termos de maior ordem, tal com $\beta_{ijk}x_i x_j x_k$, descrevem perturbações adicionais na superfície de resposta no interior do espaço (KHURI; CORNELL, 1996).

A relação entre o número de pontos no simplex-lattice e o número de termos no modelo tem correspondência de um para um. Como resultado dessa relação, os parâmetros podem ser expressos como funções simples das respostas esperadas nos pontos do simplex-lattice $\{q, m\}$. Conforme proposto primeiramente por Scheffé (1958), a Figura 5 ilustra a nomenclatura das respostas nos pontos correspondentes.

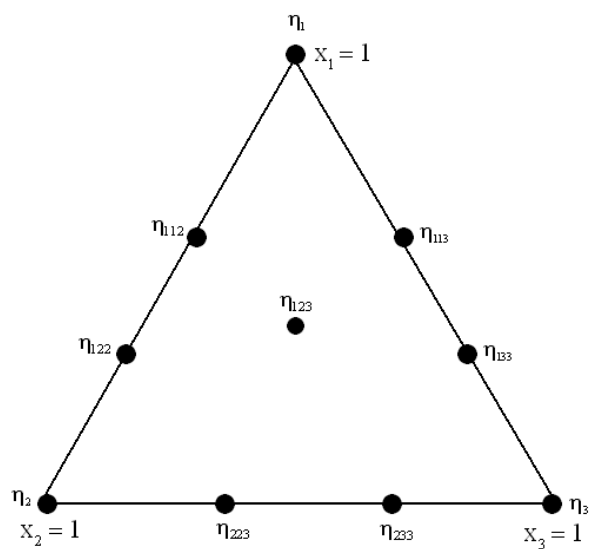


Figura 5 Nomenclatura das respostas nos pontos do simplex-lattice $\{3, 3\}$

As proporções que compõem algumas misturas representadas por pontos de respostas esperadas no simplex-lattice $\{3, 3\}$ são listadas na Tabela 1.

Tabela 1 Nomenclatura de Scheffé para misturas de três componentes no simplex-lattice **{3,3}**

Resposta	Composição das Misturas		
	x_1	x_2	x_3
η_1	1	0	0
η_2	0	1	0
η_3	0	0	1
η_{12}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
η_{23}	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
η_{123}	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
η_{112}	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0
η_{233}	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$

As equações para expressarem os parâmetros no modelo polinomial em termos de η_i , η_{ij} e η_{ijk} são dados ao resolver simultaneamente as $\binom{q+m-1}{m}$ equações. Esse número corresponde não apenas à quantidade de parâmetros no polinômio $\{q,m\}$, mas também ao número de pontos do lattice e, consequentemente, ao número de respostas esperadas, medidas nos pontos do simplex-lattice (CORNELL, 2002). Se um modelo quadrático (8) é usado para um sistema de três componentes com respostas esperadas no delineamento simplex-lattice $\{3, 2\}$, as equações são expressas por

$$\begin{aligned}
\eta_1 &= \beta_1, \quad \eta_2 = \beta_2, \quad \eta_3 = \beta_3 \\
\eta_{12} &= \beta_1 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_2 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_{12} \left(\frac{1}{4} \right) \\
\eta_{13} &= \beta_1 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_3 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_{13} \left(\frac{1}{4} \right) \\
\eta_{23} &= \beta_2 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_3 \left(\frac{1}{2} \right) + \beta_{23} \left(\frac{1}{4} \right)
\end{aligned} \tag{16}$$

que retornam as seguintes igualdades para os parâmetros:

$$\begin{aligned}
\beta_1 &= \eta_1, \quad \beta_{12} = 4\eta_{12} - 2\eta_1 - 2\eta_2 \\
\beta_2 &= \eta_2, \quad \beta_{13} = 4\eta_{13} - 2\eta_1 - 2\eta_3 \\
\beta_3 &= \eta_3, \quad \beta_{23} = 4\eta_{23} - 2\eta_2 - 2\eta_3
\end{aligned} \tag{17}$$

Os estimadores b_i e b_{ij} dos respectivos parâmetros β_i e β_{ij} , usando os valores observados no delineamento simplex-lattice $\{3, 2\}$ são obtidos a partir das igualdades:

$$\begin{aligned}
b_i &= \bar{y}_i, \quad i=1, 2, \dots, q \\
b_{ij} &= 4\bar{y}_{ij} - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j), \quad i, j=1, 2, \dots, q, \quad i < j,
\end{aligned} \tag{18}$$

sendo $\bar{y}_i$, $\bar{y}_j$ e $\bar{y}_{ij}$ as médias dos valores observados y_i , y_j e y_{ij} , calculadas a partir do número de repetições, neste texto representado por $(\text{rep})_i$, $(\text{rep})_j$ e $(\text{rep})_{ij}$ respectivamente.

No processo de estimação dos parâmetros é assumido que os erros são normais, não-correlacionados e identicamente distribuídos com média zero e variância σ^2 . Nessas condições, dado que as observações foram coletadas apenas nos pontos do lattice, valem as igualdades (19) para as estimativas b_i e b_{ij} .

$$\begin{aligned}
 E(b_i) &= E(\bar{y}_i) = \beta_i \\
 \text{var}(b_i) &= \text{var}(\bar{y}_i) = \frac{\sigma^2}{(\text{rep})_i} \\
 E(b_{ij}) &= E[4\bar{y}_{ij} - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j)] = \beta_{ij} \\
 \text{var}(b_{ij}) &= \text{var}[4\bar{y}_{ij} - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j)] = \frac{16\sigma^2}{(\text{rep})_{ij}} + \frac{4\sigma^2}{(\text{rep})_i} + \frac{4\sigma^2}{(\text{rep})_j} \\
 \text{cov}(b_i, b_j) &= E[(\bar{y}_i)(\bar{y}_j)] - E(\bar{y}_i)E(\bar{y}_j) = 0, i \neq j \\
 \text{cov}(b_i, b_{ij}) &= E[\bar{y}_i(4\bar{y}_{ij} - 2\bar{y}_i - 2\bar{y}_j)] - E(\bar{y}_i)E(4\bar{y}_{ij} - 2\bar{y}_i - 2\bar{y}_j) \\
 &= -2E(\bar{y}_i^2) + 2[E(\bar{y}_i)^2] = -\frac{2\sigma^2}{(\text{rep})_i} \\
 \text{cov}(b_{ij}, b_{ik}) &= \frac{4\sigma^2}{(\text{rep})_i}, i \neq k.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Uma limitação do simplex-lattice é possibilitar o ajuste de modelo apenas para observações coletadas em misturas de no máximo m dos q componentes.

Uma solução parcial para superar as limitações do simplex-lattice, é aplicar outro delineamento introduzido por Scheffé (1963), o simplex-centroides, apresentado na Figura 6, que se resume em um arranjo com número

de pontos distintos igual a $2^q - 1$. Esses pontos correspondem a q permutações das misturas puras $(1, 0, 0, \dots, 0)$; $\binom{q}{2}$ permutações das misturas binárias $(1/2, 1/2, 0, \dots, 0)$; assim, até finalizar com o centroides geral $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$, ponto da mistura completa, formada pelos q componentes.

Em outras palavras, o delineamento simplex-centroides consiste do arranjo de todas as misturas em que os componentes presentes aparecem em proporções iguais. Neste delineamento, de modo similar ao simplex-lattice, a forma canônica de Scheffé tem número de parâmetros associado ao número de pontos do delineamento, cujas fórmulas de obtenção das estimativas podem ser encontradas em Cornell (2002).

Uma crítica dos delineamentos simplex descritos acima é que a maior parte dos ensaios experimentais ocorrem na fronteira da região e, então, incluem no máximo $q - 1$ dos componentes. Em geral, é desejável adicionar pontos no interior da região experimental onde as misturas são compostas de todos os q componentes.

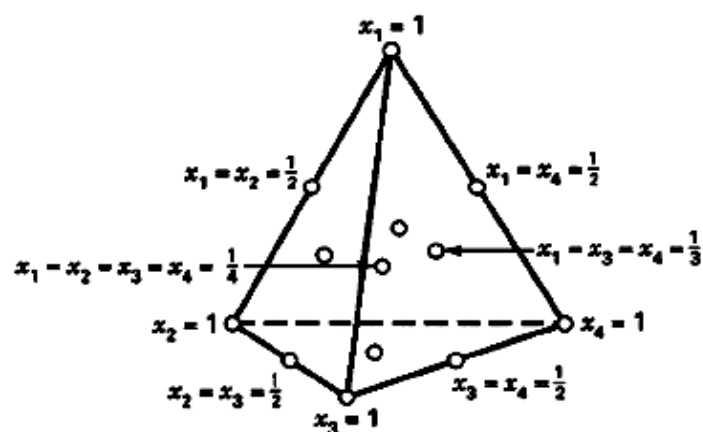


Figura 6 Delineamento simplex-centroides para quatro componentes

Cornell (1975) sugeriu o delineamento axial, que consiste principalmente de misturas completas, onde muitos dos pontos estão posicionados no interior do simplex, sobre o eixo dos componentes. A forma mais simples desse delineamento apresenta os pontos equidistantes do centroides $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$ em relação a cada um dos vértices (Figura 7). A distância do centroides até um ponto de proporções x_i é denotada por Δ e o valor máximo de Δ é $(q - 1)/q$.

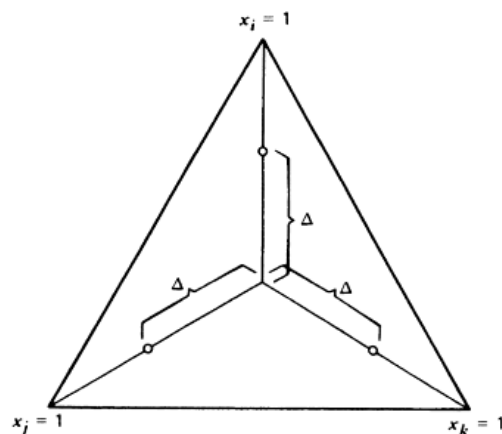


Figura 7 Delineamento axial de três componentes sendo Δ a equidistância dos pontos

2.3.2 Restrições sobre as proporções dos componentes das misturas

Em muitos experimentos de misturas não é possível explorar o intervalo inteiro, $0 \leq x_i \leq 1$, de alguns ou todos os componentes. Nessas circunstâncias, investiga-se apenas parte da região simplex da mistura, pela impossibilidade de combinar todas as proporções dos componentes. O estudo é realizado numa sub-região do espaço simplex da mistura. A redução da região, algumas vezes, permite reduzir os custos e o tempo de experimentação. Em contrapartida, a escolha dos pontos experimentais é dificultada pela formação de superfícies irregulares.

Existem frequentemente restrições de limite inferior e/ou superior da forma $L_i \leq x_i \leq U_i$, $i=1,2,\dots,q$, onde L_i é o limite inferior e U_i a proporção máxima do i -ésimo componente. Essas restrições são normalmente determinadas por limites de natureza física, econômica ou experimental sobre as

proporções relativas dos componentes, visando à obtenção de resultados reais, operacionais e utilizáveis (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009).

Se apenas limites inferiores são impostos para qualquer dos componentes das misturas, a região do experimento será um simplex menor inscrito na região original. No entanto, a presença de limites superiores pode conduzir a uma região experimental que não é um simplex. Nos casos em que ao mesmo tempo estão presentes limites inferiores e superiores nas proporções dos componentes, a região viável para as misturas é um poliedro convexo, que comparado com o simplex, possui configuração de maior complexidade (Figura 8).

Considerando-se o caso onde são colocados apenas limites inferiores nas proporções de um ou mais dos componentes, o limite inferior é da forma

$$x_i \geq L_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q L_i < 1. \quad (20)$$

No processo de ajuste do modelo correspondente à sub-região, um sistema alternativo dos pseudocomponentes é frequentemente usado, sendo as coordenadas x'_i definidas como

$$\begin{aligned} x'_i &= \frac{x_i - L_i}{1 - L}; \\ L &= \sum_{i=1}^q L_i < 1; \\ x'_1 + x'_2 + \dots + x'_q &= 1. \end{aligned} \quad (21)$$

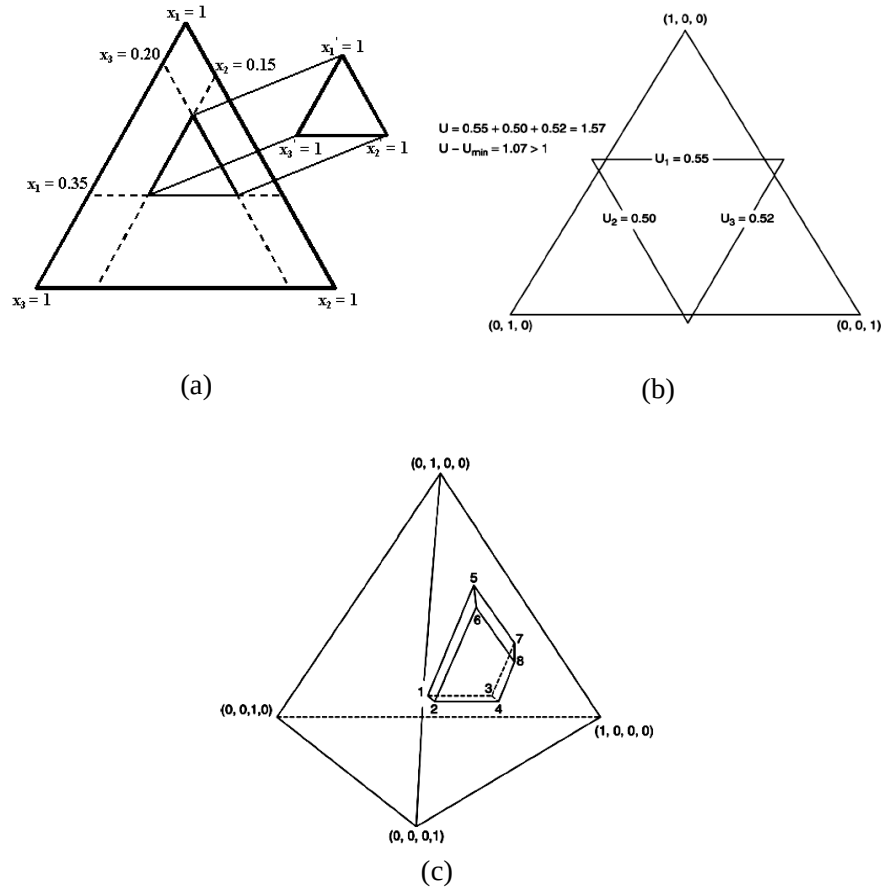


Figura 8 Regiões de misturas restritas: (a) limites inferiores, (b) limites superiores, (c) limites inferiores e superiores

Após o modelo ajustado, cujas variáveis são os pseudocomponentes $x_i' = 1$, $x_j' = 0$, $j \neq i$, o retorno às coordenadas dos componentes originais é obtido por meio da expressão (22) extraída de (21).

$$\begin{aligned}x_i &= x_i'(1-L) + L_i; \\x_j &= L_j, \quad j \neq i.\end{aligned}\tag{22}$$

Problemas de misturas cujos componentes têm apenas limites superiores $x_1 \leq U_1, x_2 \leq U_2, \dots, x_q \leq U_q$, de modo que U_i satisfaz $0 \leq U_i \leq 1$, geralmente apresentam a região experimental restrita, com partes que são desprezadas por extrapolarem o simplex da mistura original. Nos casos em que $U = U_1 + U_2 + \dots + U_q$, indicando-se por $U_{\min}$ o menor dos q limites superiores, de modo geral pode-se declarar que, se $U - U_{\min} \leq 1$, então o simplex restrito fica inteiramente dentro do espaço da mistura original, ao passo que os pseudocomponentes são definidos da forma

$$z_i = \frac{U_i - x_i}{U - 1}, \text{ sendo } z_1 + z_2 + \dots + z_q = 1.\tag{23}$$

Caso alguma coordenada z_i seja negativa, os pontos posicionam-se fora do espaço da mistura original.

Em relação a experimentos de misturas cujos componentes têm restrições de limites inferiores e superiores, no processo de análise estatística, um critério importante é encontrar os vértices extremos da região restrita, como explanado por McLean e Anderson (1966), que ao considerarem uma região experimental definida pelas condições a seguir propuseram a aplicação dos passos seguintes:

$$\begin{aligned}
0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1, \quad i=1,2,\dots,q \\
L = L_1 + L_2 + \dots + L_q < 1 \\
x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \\
U_1 + U_2 + \dots + U_q > 1
\end{aligned} \tag{24}$$

- a) Usar os níveis extremos L_i e U_i para determinar todas as possíveis combinações dos $q - 1$ componentes dos tratamentos, deixando temporariamente, por vez, o espaço do componente restante em branco. Por exemplo, para misturas de três componentes, sendo L_1, L_2, L_3 , os limites inferiores, e U_1, U_2, U_3 , os limites superiores, podem ser formadas as seguintes combinações: $L_1 L_2 \text{ ---}$, $L_1 U_2 \text{ ---}$, $U_1 L_2 \text{ ---}$, $U_1 U_2 \text{ ---}$, ficando a posição do componente 3 em branco para posteriormente ser preenchida. Esse procedimento produz 2^{q-1} combinações e se repete q vezes, permitindo que cada componente possa ser aquele do espaço vazio. Ao final, é obtido um conjunto com $q \times 2^{q-1}$ pontos.
- b) Em todas as $q \times 2^{q-1}$ combinações encontradas em (a), preencher os espaços em brancos que admitam a soma de todos os níveis dos fatores igual a 1 e que satisfaçam às restrições (24).

Cada combinação de tratamentos admissível é um vértice do hiperpoliedro. No caso da repetição de pontos, as duplicatas devem ser descartadas. Os extremos podem ser usados para obtenção de outros pontos do delineamento, calculando-se os centroides das combinações dos vários vértices, a exemplo do ponto médio da margem ou, de modo mais geral, o ponto central das faces multidimensionais que definem os vértices. Essa técnica pode ser

aplicada no caso de restrições no limite superior, cuja região definida ultrapassa os limites do simplex original.

2.4 Multicolinearidade

A correlação mede o grau de intensidade da relação linear entre duas variáveis. No processo de ajustar um modelo que estabeleça a relação funcional entre variáveis independentes e dependentes é muito importante verificar se as variáveis selecionadas estão correlacionadas. Se não houver indícios de interdependência, são classificadas como ortogonais.

Na literatura, o termo multicolinearidade é utilizado para indicar a existência de correlação entre duas ou mais variáveis explicativas (FARRAR; GLAUBER, 1967).

Na ocorrência de multicolinearidade, as colunas da matriz do delineamento, geralmente denotada por $\mathbf{X}$, são linearmente dependentes e chamadas de multicolineares. Nesse caso, $\mathbf{X}$ tem posto coluna incompleto e pelo menos um dos autovalores de $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ é igual a zero. Na prática, a multicolinearidade exata raramente ocorre em aplicações estatísticas, o que se verifica são as colunas de $\mathbf{X}$ se apresentarem quase linearmente relacionadas, e consequentemente a matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ possui pelo menos um autovalor muito próximo de zero (KHURI, 2003).

Em experimentos de mistura pode existir uma ou mais dependências aproximadamente lineares entre as variáveis regressoras $x_1, x_2, \dots, x_q$, pois a

restrição da forma $\sum_{j=1}^h a_j x_j = 0$, para valores a_j diferentes de zero, se mantém entre as colunas de $\mathbf{X}$, expressando a condição de dependência linear. Portanto, experimentos de mistura podem frequentemente apresentar multicolinearidade

significativa, principalmente no caso de misturas restritas, em que o nível de multicolinearidade é de moderadamente alto a severo (MYERS; MONTGOMERY, 2002).

O grau da multicolinearidade das variáveis é classificado pelo uso da condição numérica de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ denotada por:

$$\kappa = \frac{e_{\max}}{e_{\min}}, \quad (25)$$

sendo $e_{\max}$ e $e_{\min}$ respectivamente, o maior e menor autovalores de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$.

Se κ é menor que 100, então não existe problema sério de multicolinearidade. Valores κ entre 100 e 1000 indicam multicolinearidade moderada a forte, e se $\kappa > 1000$, implica em multicolinearidade severa.

A multicolinearidade pode causar impacto sério sobre as estimativas dos parâmetros, comprometendo a qualidade do ajuste do modelo (MYERS; MONTGOMERY, 2002).

A presença de multicolinearidade em $\mathbf{X}$ pode ter efeitos sérios nas estimativas dos quadrados mínimos de $\boldsymbol{\beta}$, pois as variáveis regressoras estão altamente correlacionadas. O vetor $\mathbf{b}$ torna-se uma estimativa irreal do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\beta}$, isto porque variâncias inflacionadas encontram-se associadas aos elementos de $\mathbf{b}$ (MYERS; MONTGOMERY, 2002).

O determinante da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$, na forma de matriz de correlação, pode também ser usado como uma medida de colinearidade. O valor do determinante no intervalo de 0 a 1 indica que, quando $\det(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) = 1$, as colunas de $\mathbf{X}$ são ortogonais, isto é, não existe correlação entre as variáveis regressoras, e quando

o $\det(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) = 0$, existe uma dependência linear entre as colunas de $\mathbf{X}$. Dessa forma, quanto menor o valor do determinante, maior o grau de multicolinearidade das variáveis (MYERS; MONTGOMERY, 2002).

Algumas vezes, a inspeção dos elementos individuais da matriz de correlação pode ser útil para detectar multicolinearidade. Se um elemento $|\rho_{ij}|$, que representa correlação simples entre x_i e x_j , é próximo de 1, então as variáveis regressoras podem ser extremamente multicolineares. No entanto, quando mais que duas variáveis regressoras estão envolvidas em multicolinearidade, o valor de $|\rho_{ij}|$ não é necessariamente grande. Assim, esse método nem sempre será capaz de constatar a presença de multicolinearidade.

Se pelo teste F, o modelo de regressão é considerado significativo, mas individualmente, os coeficientes de regressão são considerados estatisticamente iguais a zero, então a multicolinearidade pode estar presente. Essa aparente contradição pode ocorrer porque os testes individuais confirmam se a explicação de uma variável regressora para a variação da variável resposta é expressiva ou não, após ser eliminada a redundância de informação com as outras variáveis. Essa redundância está associada à estrutura de correlação existente entre a variável que está sendo testada e as demais variáveis do modelo.

2.5 Análise da crista

A análise da crista, que também pode ser denominada de análise do cume, tradução portuguesa da análise *ridge*, originalmente desenvolvida por Hoerl (1959), com o propósito de examinar superfícies de respostas quadráticas e localizar região ótima geral e local. Essa técnica surgiu com o objetivo de

superar a falta de clareza dos métodos de otimização(neologismo) numérica aplicados em superfícies quadráticas multidimensionais.

A investigação da superfície de resposta com a aplicação da análise da crista inicia-se com a construção de uma esfera imaginária de raio r em torno da origem da região experimental. Nessa esfera, a uma distância r da origem, haverá um ponto com maior ou menor valor estacionário. À medida que o tamanho do raio r se altera, os pontos vão formar a partir da origem uma trajetória de valor máximo ou mínimo.

De acordo com Hoerl (1985), a análise da crista aperfeiçoa a superfície a qualquer distância do ponto central do delineamento, bem como fornece gráficos interessantes dos efeitos de todos os fatores simultaneamente.

A aplicação da análise da crista segue após o ajuste de um modelo de segunda ordem:

$$\hat{y} = b_0 + \mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} \quad (26)$$

sendo $\mathbf{x}' = (x_1, x_2, \dots, x_q)$, $\mathbf{b}' = (b_1, b_2, \dots, b_q)$ e

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & \frac{1}{2}b_{12} & \dots & \frac{1}{2}b_{1q} \\ \frac{1}{2}b_{12} & b_{22} & \dots & \frac{1}{2}b_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2}b_{1q} & \frac{1}{2}b_{2q} & \dots & b_{qq} \end{pmatrix}$$

que reescrito na forma de equação corresponde à expressão (27):

$$\begin{aligned}\hat{y} = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_qx_q + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots + b_{qq}x_q^2 + \\ & + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{q-1,q}x_{q-1}x_q.\end{aligned}\quad (27)$$

A trajetória da crista é traçada na suposta esfera de raio r centrada na origem $\mathbf{x} = (0, 0, \dots, 0)'$. Na esfera é possível encontrar o ponto de resposta máxima ou ponto de resposta mínima. Em geral, também pode ser ponto em que $\hat{y}$ tem valor estacionário intermediário, ou seja, não é ponto máximo nem mínimo. Com o aumento do raio r ao deslocar-se da origem, o local da resposta máxima e da resposta mínima pode ser seguido por meio de uma trajetória de inclinação ascendente ou descendente, respectivamente (DRAPER; PUKELSHEIM, 2000).

De acordo com Hoerl (1959), o máximo ou o mínimo da crista é definido ao maximizar ou minimizar a expressão (26) sujeita à restrição:

$$\mathbf{x}'\mathbf{x} = r^2, \quad (28)$$

para sucessivos valores de r^2 .

O ponto estacionário de (26), sujeito a pertencer à esfera (28), centrada na origem, é obtido ao considerar a função lagrangeana:

$$F = b_0 + \mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} - \lambda(\mathbf{x}'\mathbf{x} - r^2). \quad (29)$$

A diferenciação de (29) em relação à $\mathbf{x}$, sendo as variáveis $x_1, x_2, \dots, x_q$, diferenciadas uma por vez, resulta na equação matricial escrita da forma:

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{b} + 2\mathbf{B}\mathbf{x} - 2\lambda\mathbf{x}. \quad (30)$$

Ao igualar a expressão (30) a um vetor de zeros, vale que:

$$2(\mathbf{B} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{x} = -\mathbf{b}. \quad (31)$$

A partir de (31), é possível selecionar valores para λ que não sejam autovalores de $\mathbf{B}$, condição necessária para a existência de $(\mathbf{B} - \lambda\mathbf{I})^{-1}$, e então obter-se uma solução $\mathbf{x}$ para um ponto estacionário de $\hat{y}$:

$$\mathbf{x} = -\frac{1}{2}(\mathbf{B} - \lambda\mathbf{I})^{-1}\mathbf{b}. \quad (32)$$

As equações (28) e (32) são resolvidas para $(x_1, x_2, \dots, x_q)$ e um dado valor λ . A abordagem tradicional exige que os cálculos estejam envolvidos na sequência da resolução (32) proposta por Draper (1963):

- a) considerar r como uma variável e fixar λ ;
- b) inserir o valor selecionado de λ na equação (32) e resolver para $\mathbf{x}$.
A solução é usada nos passos (c) e (d);
- c) computar $\mathbf{x}'\mathbf{x} = r^2$;
- d) calcular $\hat{y}$.

De acordo com a teoria de Draper (1963), caso sejam selecionados valores de λ partindo-se para a esquerda de $+\infty$, obtém-se a trajetória do máximo de $\hat{y}$, enquanto que os valores de λ acima de $-\infty$, produz a trajetória

do $\hat{y}$ resposta mínima. As trajetórias de respostas intermediárias são alcançadas com valores de λ situados nos intervalos dos autovalores de $\mathbf{B}$.

Hoerl (1985) acrescenta que na análise da crista, por meios de gráficos, pode se representar a resposta predita versus o raio r para cada crista, as coordenadas de qualquer crista podem ser traçadas versus r , e o gráfico de r versus o multiplicador de lagrange λ , o que possibilita ao estatístico calibrar λ com a crista e o raio desejados.

2.6 Análise da crista modificada

A análise da crista padrão não considera que o delineamento experimental pode resultar em flutuações na variância da resposta predita numa esfera de raio r . Na estratégia de análise da crista em delineamento não-rotacional, a variância de predição pode apresentar instabilidade, afetando a qualidade da estimação da resposta ótima.

Khuri e Myers (1979) propuseram uma modificação no método da análise da crista, de modo que $\hat{y}$ é aperfeiçoado sujeito a uma restrição particular na variância de predição. A modificação proposta é descrita na sequência.

Seja o modelo (26) reescrito da forma:

$$y = \mathbf{f}^T(\mathbf{x})\boldsymbol{\beta} + \varepsilon \quad (33)$$

sendo

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (1, x_1, x_2, \dots, x_q, x_1x_2, x_1x_3, \dots, x_{q-1}x_q, x_1^2, x_2^2, \dots, x_q^2)^T,$$

$$\boldsymbol{\beta} = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_p, \beta_{12}, \beta_{13}, \dots, \beta_{p-1,p}, \beta_{11}, \beta_{22}, \dots, \beta_{pp})^T.$$

A resposta predita é dada por:

$$\hat{y} = \mathbf{f}^T(\mathbf{x})\mathbf{b}, \quad (34)$$

onde $\mathbf{b}$ é o estimador de quadrados mínimos de $\boldsymbol{\beta}$, isto é,

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y}, \quad (35)$$

$\mathbf{X} = [\mathbf{f}(\mathbf{x}_1), \mathbf{f}(\mathbf{x}_2), \dots, \mathbf{f}(\mathbf{x}_n)]^T$ com $\mathbf{x}_i$ sendo o vetor de configurações do delineamento no i -ésimo ensaio experimental ($i=1, 2, \dots, n$) e $\mathbf{y}$ é o vetor correspondente às n observações.

A variância da resposta predita, sob a suposição de variância constante do erro, σ^2 , é dada pela expressão:

$$\text{var}[\hat{y}] = \sigma^2 \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}). \quad (36)$$

Da equação (36) e do Teorema 2 descrito no Apêndice A, obtém-se que:

$$\frac{\sigma^2 \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{f}(\mathbf{x})}{e_{\max}} \leq \text{var}[\hat{y}] \leq \frac{\sigma^2 \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{f}(\mathbf{x})}{e_{\min}}. \quad (37)$$

sendo $e_{\min}$ e $e_{\max}$ o menor e maior dos e_i 's autovalores de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$, respectivamente.

A desigualdade dupla apresentada em (37) mostra que a variância de predição pode ser inflacionada se $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ tem autovalores menores, consequência apresentada quando as colunas de $\mathbf{X}$ são multicolineares.

Pelo Teorema da decomposição espectral (Apêndice A), pode-se mostrar que $\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^T$, sendo $\mathbf{V}$ uma matriz ortogonal dos autovetores ortonormais de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ e $\mathbf{\Lambda} = \text{Diag}(e_1, e_2, \dots, e_p)$ é uma matriz diagonal dos autovalores de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$. Com base no Teorema da decomposição espectral, a expressão da variância de predição apresentada em (36) é equivalente à igualdade:

$$\text{var}[\hat{y}] = \sigma^2 \sum_{j=1}^p \frac{[\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{v}_j]^2}{e_j}, \quad (38)$$

onde $\mathbf{v}_j$ é a j -ésima coluna de $\mathbf{V}$ ($j=1, 2, \dots, p$). Representando-se os elementos de $\mathbf{v}_j$ da forma $v_{0j}, v_{1j}, \dots, v_{qj}, v_{12j}, v_{13j}, \dots, v_{q-1j}, v_{11j}, v_{22j}, \dots, v_{qqj}$, então $\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{v}_j$ pode ser expresso como:

$$\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{v}_j = v_{0j} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_j + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_j \mathbf{x}, \quad j=1, 2, \dots, p, \quad (39)$$

sendo $\boldsymbol{\tau}_j = (v_{1j}, v_{2j}, \dots, v_{qj})^T$ e

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} v_{11j} & \frac{1}{2}v_{12j} & \frac{1}{2}v_{13j} & \cdots & \frac{1}{2}v_{1qj} \\ & v_{22j} & \frac{1}{2}v_{23j} & \cdots & \frac{1}{2}v_{2qj} \\ & & \ddots & \ddots & \vdots \\ \text{simétrica} & & & \ddots & \frac{1}{2}v_{q-1,qj} \\ & & & & v_{qqj} \end{pmatrix}, \quad j=1,2,\dots,p.$$

Nota-se que a igualdade apresentada em (39) identifica-se com um modelo de segunda ordem e a expressão (38) passa a ser igual à equação:

$$\text{var}[\hat{y}] = \sigma^2 \sum_{j=1}^p \frac{(v_{0j} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_j + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_j \mathbf{x})^2}{e_j}. \quad (40)$$

A redução da variância de predição na região explorada pela análise da crista pode ocorrer com a inserção de uma restrição na parcela da variância $\text{var}[\hat{y}]$ associada ao menor autovalor da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$.

A otimização(neologismo) da resposta predita $\hat{y}$ fica submetida às seguintes condições:

$$\mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2, \quad (41)$$

$$v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_m \mathbf{x} \leq c, \quad (42)$$

sendo v_{0m} , $\boldsymbol{\tau}_m$ e $\mathbf{\Omega}_m$ os valores de v_0 , $\boldsymbol{\tau}$ e $\mathbf{\Omega}$ que correspondem a $e_{\min}$. Khuri e Myers (1979) sugeriram que c seja igual ao maior valor tomado por $|v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_m \mathbf{x}|$ nos n pontos do delineamento. Essa regra se

justifica pela questão da variância de predição ser menor nos pontos do delineamento de que em outros pontos da região experimental.

A modificação sugerida por Khuri e Myers (1979) consiste em adicionar a restrição (42) no desenvolvimento padrão da análise da crista. Desta forma, algum controle pode ser mantido no tamanho da variância de predição durante o processo de otimização(neologismo). O algoritmo matemático necessário para essa otimização(neologismo) restrita é baseada na técnica introduzida por Myers e Carter (1973), aplicado no sistema dual de resposta, em que uma função resposta de segunda ordem primária é aperfeiçoada sujeita à condição que a função resposta de segunda ordem restrita toma em algum valor especificado ou desejável. Aqui, a resposta primária é $\hat{y}$ submetida à restrição $v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}$.

A proposta de Myers e Carter Junior (1973) é baseada no método de multiplicadores de Lagrange. De modo semelhante à técnica usada para resolução do sistema dual de respostas, Khuri e Myers (1979) solucionaram a função:

$$L = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b} + \mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x} - k(v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} - \omega) - \lambda(\mathbf{x}^T \mathbf{x} - r^2), \quad (43)$$

na qual b_0 , $\mathbf{b}$ e $\mathbf{B}$ são elementos pertencentes ao modelo (26), k e λ são multiplicadores de Lagrange, ω é um valor tal que $|\omega| \leq c$, e r é o raio da hiperesfera centrada na origem contido dentro da região de interesse R .

Diferenciando L em relação à $x_1, x_2, \dots, x_q$ e igualando às derivadas de zero, obtém-se a seguinte expressão matricial:

$$(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega}_m - \lambda\mathbf{I}_m)\mathbf{x} = \frac{1}{2}(k\boldsymbol{\tau}_m - \mathbf{b}). \quad (44)$$

A resolução da equação (44) ocorre a partir da atribuição de valores a k e λ , de modo que a solução represente um ponto de máximo ou mínimo para a resposta $\hat{y}$. Então, para um dado valor de k na matriz $(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega}_m - \lambda\mathbf{I}_m)$ é atingido um ponto de máximo para $\hat{y}$ ao selecionar um λ maior que o autovalor máximo da matriz $(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega}_m)$. Um valor de λ menor que o autovalor mínimo de $(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega}_m)$ deve ser considerado para obter uma resposta mínima $\hat{y}$. Assim, para uma combinação de valores k e λ , a equação (44) gera coordenadas que representam o ponto em que uma solução $\hat{y}$ foi aperfeiçoada sujeita às restrições $r = (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{1/2}$ e $v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_m \mathbf{x}$.

2.7 Análise da crista em misturas

Draper e Pukelsheim (2000) mostraram como a análise da crista pode ser estendida diretamente a aplicações de misturas. Esses autores propuseram considerar na análise da crista as seguintes restrições:

$$\mathbf{x}^T \mathbf{x} \equiv x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_q^2 = r^2 \quad (45)$$

$$\mathbf{1}^T \mathbf{x} \equiv \mathbf{x}^T \mathbf{1} \equiv x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (46)$$

em que (45) garante que o ponto estacionário está numa esfera de raio r e (46) assegura que a solução fica no subespaço da mistura. A função lagrangeana da análise da crista no padrão inicial apresentada em (29), para o caso específico de análise da crista em misturas, assume a seguinte estrutura:

$$F = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b} + \mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x} - \lambda_1 (\mathbf{x}^T \mathbf{1} - 1) - \lambda_2 (\mathbf{x}^T \mathbf{x} - r^2). \quad (47)$$

Diferenciando-se (47) em relação à $\mathbf{x}$, obtém-se, na forma matricial, a expressão:

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{b} + 2\mathbf{B}\mathbf{x} - \lambda_1 \mathbf{1} - 2\lambda_2 \mathbf{x}, \quad (48)$$

que igualando-se a zero resulta na equação:

$$2(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I}) \mathbf{x} = -(\mathbf{b} - \lambda_1 \mathbf{1}). \quad (49)$$

Sabendo-se que $(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1}$ existe, enquanto λ_2 não é autovalor de $\mathbf{B}$, soluções são obtidas para pontos estacionários de $\hat{y}$ na esfera de raio r das q equações compreendidas em:

$$\mathbf{x} = -\frac{1}{2}(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1}(\mathbf{b} - \lambda_1 \mathbf{1}). \quad (50)$$

Ao se fixar o valor de r , substituindo (46) em (50), conforme é mostrado na sequência:

$$1 = \mathbf{1}^T \mathbf{x} = -\frac{1}{2} \mathbf{1}^T (\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{b} - \lambda_1 \mathbf{1}), \quad (51)$$

pode-se reescrever a igualdade (51) da forma:

$$1 + \frac{1}{2} \mathbf{1}^T (\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{b} = \frac{1}{2} \lambda_1 \mathbf{1}^T (\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{1} \quad (52)$$

e obter a seguinte expressão para determinar λ_1 :

$$\lambda_1 = \frac{1 + \frac{1}{2} \mathbf{1}^T (\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{b}}{\frac{1}{2} \mathbf{1}^T (\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{1}}. \quad (53)$$

Será visto mais adiante, que optando por um valor de λ_2 , conforme o interesse do pesquisador, com o valor de λ_1 obtido em (53), é possível retornar a (50), determinar os valores em $\mathbf{x}$ e em seguida calcular $r^2 = \mathbf{x}'\mathbf{x}$ em (45). Assim, é encontrado um ponto estacionário formado pela combinação $(\lambda_2, \lambda_1, \mathbf{x}, r, \hat{y})$, em uma das trajetórias da crista, de modo que satisfaz às restrições (45) e (46).

Na análise da crista, em sua forma original, dada por Hoerl (1959, 1962, 1964), a matriz das derivadas parciais de segunda ordem:

$$\left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \right\} = 2(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) \quad (54)$$

é a chave para determinar qual a trajetória que está sendo selecionada, se do ponto máximo ou mínimo, ou valor estacionário intermediário. Os autovalores de $\mathbf{B}$ constituem o ponto de divisão para as trajetórias de valores estacionários. Em geral, existem q autovalores e 2q trajetórias (DRAPER, 1963).

No caso de experimentos com misturas, considerando-se a existência da restrição $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$, os autovalores da matriz $\mathbf{B}$ não refletem o fato da solução estar no espaço da mistura. Conforme restrição acrescentada em (46), faz-se necessário então, definir uma matriz de menor dimensão $(q-1) \times q$, conforme apresentado em (55):

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1q} \\ t_{21} & t_{22} & \cdots & t_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{q-1,1} & t_{q-1,2} & \cdots & t_{q-1,q} \end{pmatrix}, \quad (55)$$

sendo que, cada linha da matriz $\mathbf{T}$ consiste de um vetor de coeficientes de polinômios ortogonais, normalizados de modo que a soma de quadrados da linha é igual a 1.

A adição de uma última linha $\mathbf{u}^T = (1/\sqrt{q}, 1/\sqrt{q}, \dots, 1/\sqrt{q}) = (1/\sqrt{q})\mathbf{1}^T$ converte $\mathbf{T}$ numa matriz de transformação $\mathbf{U} = (\mathbf{T}^T, \mathbf{u})^T$, a qual permite as coordenadas $x_1, x_2, \dots, x_q$ serem convertidas em $z_1, z_2, \dots, z_{q-1}, 1/\sqrt{q}$, por meio de $\mathbf{z} = \mathbf{U}\mathbf{x}$ ou $\mathbf{x} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{z} = \mathbf{U}^T(z_1, z_2, \dots, z_{q-1}, 1/\sqrt{q})^T$, devido a ortogonalidade de $\mathbf{U}$. Em sequência, definindo-se $\mathbf{w} = (z_1, z_2, \dots, z_{q-1})^T$, de modo que $\mathbf{z} = (\mathbf{w}^T, 1/\sqrt{q})^T$, obtém-se que a forma quadrática $\mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x}$ corresponde a:

$$\mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x} = \mathbf{z}^T \mathbf{U} \mathbf{B} \mathbf{U}^T \mathbf{z} = \mathbf{w}^T \mathbf{T} \mathbf{B} \mathbf{T}^T \mathbf{w} + \frac{2}{\sqrt{q}} \mathbf{u}^T \mathbf{B} \mathbf{T}^T \mathbf{w} + \frac{1}{q} \mathbf{u}^T \mathbf{B} \mathbf{u}. \quad (56)$$

Substituindo-se em (47) a versão transformada (56) e diferenciando-se duas vezes em relação a $\mathbf{w}$, a expressão resultante é:

$$2(\mathbf{TBT}^T - \lambda_2 \mathbf{I}) \quad (57)$$

que substitui (54), pois os autovalores de $\mathbf{TBT}^T$ distinguem as trajetórias de resposta máxima, mínima ou intermediária no espaço de misturas.

Paralelo à teoria de Draper (1963), pode-se verificar que se $(\mathbf{TBT}^T - \lambda_2 \mathbf{I})$ é uma matriz positiva definida, então se obtém uma resposta de valor mínimo, quando a matriz $(\mathbf{TBT}^T - \lambda_2 \mathbf{I})$ é negativa definida, então a resposta é máxima, e quando é uma matriz indefinida, obtêm-se valores estacionários intermediários. Em relação aos autovalores da matriz $\mathbf{TBT}^T$ dispostos em ordem crescente $o_1 \leq o_2 \leq \dots \leq o_{q-1}$, pode-se afirmar que no espaço de mistura:

- a) escolhendo $\lambda_2 > o_{q-1}$, é atingido o local do $\hat{y}$ máximo a medida que r se altera;
- b) escolhendo $\lambda_2 < o_1$, é atingido o local do $\hat{y}$ mínimo a medida que r se altera;
- c) escolhendo $o_1 < \lambda_2 < o_{q-1}$, são obtidos valores estacionários intermediários.

2.8 Análise da crista generalizada sob restrições lineares

De acordo com Draper e Pukelsheim (2002), a análise da crista pode ser iniciada a partir de qualquer ponto selecionado na região experimental, o qual passa a ser considerado o ponto foco da análise.

Denotando-se o foco da análise pela letra $\mathbf{f}$, quando $\mathbf{f} \neq \mathbf{0}$, a restrição $\mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2$ da análise da crista na padronização inicial é substituída por:

$$(\mathbf{x} - \mathbf{f})^T (\mathbf{x} - \mathbf{f}) = r^2. \quad (58)$$

Draper e Pukelsheim (2002) propuseram uma inovação à análise da crista. Nessa nova proposta, a análise da crista é desenvolvida sujeita a um conjunto de restrições lineares a partir da seguinte igualdade:

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{d} \quad (59)$$

sendo $\mathbf{A}$ uma matriz com dimensão $m^* \times q$, de linhas linearmente independentes, normalizadas de modo que a soma de quadrados de cada linha é 1, e $\mathbf{d}$ é um vetor de dimensão $m^* \times q$.

A título de exemplificação, considere uma mistura de componentes $x_1, x_2, \dots, x_q$ sujeita a seguinte restrição:

$$\mathbf{1}^T \mathbf{x} \equiv \mathbf{x}^T \mathbf{1} \equiv x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1, \quad (60)$$

então, a matriz $\mathbf{A}$ pode ser do tipo $\mathbf{A} = \left(\frac{1}{q^{1/2}} \right) (1 \ 1 \ \dots \ 1)$ e o vetor $\mathbf{d} = \left(\frac{1}{q^{1/2}} \right)$, sendo $m^* = 1$. Adicionando outra restrição, em que o espaço dessa mistura é restrito ao plano:

$$(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_q) \mathbf{x} = \alpha, \quad (61)$$

com os valores de α pré-especificados de modo que $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots + \alpha_q^2 = 1$, a matriz $\mathbf{A}$ e o vetor $\mathbf{d}$ passam a ter a seguinte configuração:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{q^{1/2}} & \frac{1}{q^{1/2}} & \dots & \frac{1}{q^{1/2}} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_q \end{pmatrix} \text{ e } \mathbf{d} = \begin{pmatrix} \frac{1}{q^{1/2}} \\ \alpha \end{pmatrix}, \text{ tal que } m^* = 2. \quad (62)$$

Em geral, a dimensão m' da matriz $\mathbf{A}$ deve satisfazer a desigualdade $m^* < q$.

As condições estabelecidas em (58) e (59) definem a função lagrangeana:

$$G = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b} + \mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x} - \lambda \left[(\mathbf{x} - \mathbf{f})^T (\mathbf{x} - \mathbf{f}) - r^2 \right] - \boldsymbol{\theta}^T (\mathbf{A} \mathbf{x} - \mathbf{d}), \quad (63)$$

sendo λ e os elementos de $\boldsymbol{\theta}^T = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{m'})$ multiplicadores de Lagrange. A diferenciação da equação (63) em relação à $\mathbf{x}$ conduz a:

$$\frac{\partial G}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{b} + 2\mathbf{B}\mathbf{x} - 2\lambda(\mathbf{x} - \mathbf{f}) - \mathbf{A}^T \boldsymbol{\theta}, \quad (64)$$

que igualando-se a um vetor nulo, implica em:

$$2(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{x} = \mathbf{A}^T \boldsymbol{\theta} - \mathbf{b} - 2\lambda \mathbf{f}. \quad (65)$$

Assim, pode-se escrever uma solução para $\mathbf{x}$ como:

$$\mathbf{x} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I})^{-1}(\mathbf{A}^T \boldsymbol{\theta} - \mathbf{b} - 2\lambda \mathbf{f}). \quad (66)$$

O valor de $\mathbf{x}$ deve satisfazer a igualdade apresentada em (59), portanto a expressão (66) é pré-multiplicada pela matriz $\mathbf{A}$, resultando em:

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2}\mathbf{A}(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I})^{-1}\mathbf{A}^T \boldsymbol{\theta} - \frac{1}{2}\mathbf{A}(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I})^{-1}(\mathbf{b} + 2\lambda \mathbf{f}), \quad (67)$$

de modo que:

$$\boldsymbol{\theta} = \left\{ \mathbf{A}(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I})^{-1}\mathbf{A}^T \right\}^{-1} \left\{ 2\mathbf{c} + \mathbf{A}(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I})^{-1}(\mathbf{b} + 2\lambda \mathbf{f}) \right\}. \quad (68)$$

Como visto na seção anterior, os autovalores da matriz $\mathbf{B}$ não são apropriados para o problema restrito, sendo necessária uma matriz de menor dimensão em conformidade com as restrições apresentadas na seção 2.7. Draper

e Pukelsheim (2002) descreveram em detalhes as propriedades da matriz $\mathbf{TBT}^T$ que substitui a matriz $\mathbf{B}$ considerada na padronização inicial da análise da crista.

3 CONCLUSÃO

Na perspectiva de proporcionar o embasamento teórico para o desenvolvimento do que foi exposto nos artigos que compõem este trabalho, na primeira parte da tese realizou-se uma explanação considerando alguns tópicos que constituem base teórica para a estatística. Para essa fundamentação foi organizada uma abordagem sobre metodologia e delineamento de superfície de resposta, acompanhada da teoria que fundamenta a análise estatística em experimentação com misturas, com a apresentação do modelo de Scheffé como uma adaptação do modelo de regressão polinomial, também uma introdução sobre modelo linear seguida de intervalo de confiança para resposta predita foi exposta, dando-se destaque às implicações da multicolinearidade entre variáveis no processo de estimação. Ao final descreveu-se a técnica de análise da crista e destacou-se sua importância para análise de superfície de respostas. O referencial teórico apresentado possui a função de validar o construto da pesquisa, estabelecendo relações que serão consideradas na discussão dos resultados e na conclusão final do trabalho.

REFERÊNCIAS

ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N.; TOBIAS, R. D. **Optimum experimental designs, with SAS**. New York: Oxford University, 2007. 511 p.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response surfaces, mixtures, and ridge analyses**. New Jersey: J. Wiley, 2007. 857 p.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. New York: J. Wiley, 2002. 649 p.

_____. Some comments on designs for Cox's mixture polynomial. **Technometrics**, Washington, v. 17, p. 25-35, 1975.

DRAPER, N. R. Ridge analysis of response surfaces. **Technometrics**, Washington, v. 5, p. 469-479, 1963.

DRAPER, N. R.; PUKELSHEIM, F. Generalized ridge analysis under restrictions, with particular applications to mixture experiments problems. **Technometrics**, Washington, v. 44, n. 3, p. 250-259, 2002.

_____. Ridge analysis of mixture response surfaces. **Statistics & Probability Letters**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 131-140, 2000.

FARRAR, D. E.; GLAUBER, R. R. Multicollinearity in regression analysis: the problem revisited. **Review of Economics and Statistics**, Cambridge, v. 49, p. 92-107, 1967.

HOERL, A. E. Applications of ridge analysis to regression problems. **Chemical Engineering and Progressing**, Lausanne, v. 58, n. 3, p. 54-59, 1962.

_____. Optimum solution of many variables equations. **Chemical Engineering and Progressing**, Lausanne, v. 55, n. 11, p. 69-78, 1959.

_____. Ridge analysis. **Chemical Engineering Progressing Symposium Series**, Lausanne, v. 60, p. 67-77, 1964.

HOERL, R. W. Ridge analysis 25 years. **American Statistical Association**, New York, v. 39, n. 3, p. 186-192, 1985.

KHURI, A. I. **Advanced calculus with applications in statistics**. New Jersey: J. Wiley, 2003. 673 p. (Series in Probability and Statistics).

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces: designs and analysis**. New York: Statistics, 1996. 510 p.

KHURI, A. I.; MYERS, R. H. Modified ridge analysis. **Technometrics**, Washington, v. 21, n. 4, p. 467-473, 1979.

MCLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices design of mixture experiments. **Technometrics**, Washington, v. 8, p. 447-456, 1966.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. New York: J. Wiley, 2006. 699 p.

MYERS, R. H.; CARTER JUNIOR, W. H. Response surface techniques for dual response systems. **Technometrics**, Washington, v. 15, p. 301-317, 1973.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Ottawa: J. Wiley, 2002. 798 p.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. New Jersey: J. Wiley, 2009. 680 p.

SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B**, London, v. 20, n. 2, p. 344-360, 1958.

_____. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B**, London, v. 25, n. 2, p. 235-263, 1963.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 **Modelo ridge em planejamentos de misturas:** uma aplicação
na extração da polpa de pequi

**FORMATADO DE ACORDO COM AS NORMAS TÉCNICAS DA
REVISTA QUÍMICA NOVA.**

MODELO RIDGE EM PLANEJAMENTOS DE MISTURAS: uma aplicação na extração de polpa de pequi**RESUMO**

Modelos de mistura podem ser utilizados em situações experimentais nas áreas relacionadas com ciência dos alimentos e química. Alguns problemas de natureza estatística podem ser encontrados, tais como efeitos de multicolinearidade, que irá resultar em incertezas na otimização(neologismo) de uma variável dependente. Este estudo propõe a aplicação do modelo ridge adaptado a planejamentos de mistura considerando os modelos de Kronecker (K-model) e Scheffé (S-model) aplicados à superfícies de resposta. O método determinou as proporções de acetona, hexano e álcool que resultam na resposta máxima de percentagem de óleo extraído na polpa de pequi (Caryocar brasiliense).

Palavras-chave: Análise ridge, misturas, modelo de Kronecker.

ABSTRACT

RIDGE MODEL IN MIXTURE PLANNING: AN APPLICATION ON THE EXTRACTION OF PEQUI PULP. Mixture Models can be used in experimental situations involving areas related to food science and chemistry. Some problems of a statistical nature can be found, such as effects of multicollinearity, that will result in uncertainty in the optimization of a dependent variable. This study proposes the application of the ridge model adapted to mixture planning considering the Kronecker (K-model) and Scheffe (S-Model) methods applied to response surfaces. The method determined hexane, acetone and alcohol proportions that results in the maximum response of percentage of extracted pequi (*Caryocar brasiliense*) pulp oil.

Keywords: ridge analysis, mixtures, Kronecker model.

INTRODUÇÃO

O propósito geral em um planejamento de misturas é tornar possíveis as estimativas das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações. Essas observações são obtidas de combinações pré-selecionadas dos componentes, na tentativa de determinar quais delas aperfeiçoam a resposta.¹ A teoria de experimentação e modelagem para planejamentos de misturas, engloba delineamentos e regressão polinomial adequados às especificidades de ensaios envolvendo proporções dos q componentes.^{2,3,4}

Em um delineamento que envolva planejamento de misturas, pode-se utilizar a técnica de análise ridge para examinar o comportamento de superfícies de respostas quadráticas hiperdimensionais, com a finalidade de determinar a região ótima local e geral.⁵

Em se tratando da representação de um planejamento de mistura, é definido que uma mistura é composta por q ingredientes, na qual, geometricamente o espaço viável para a região experimental consiste de uma figura regular de dimensão $q - 1$, denominada simplex, conforme mostrado na Figura 1, onde os pontos correspondem a misturas puras, ou seja, de um único componente, misturas binárias ou de dois componentes, até consistir de misturas formadas por todos os ingredientes em quantidades proporcionais. O centroides do simplex é o ponto que representa a mistura composta pelos q ingredientes distribuídos em mesma proporção.^{2, 3,4}

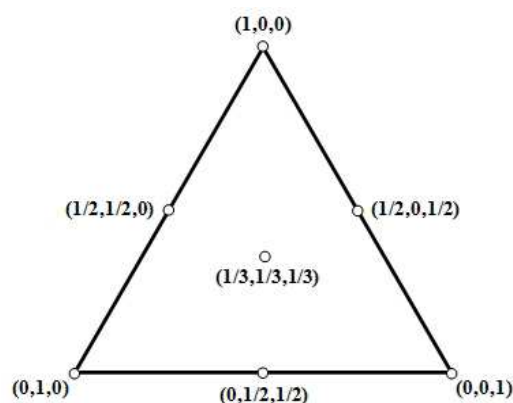


Figura 1 Distribuição dos pontos experimentais (misturas) em um simplex que garanta a restrição de que para qualquer ponto, a soma dos três componentes deverá ser unitária

Mantendo essa representação, é ressaltado que as análises estatísticas desses experimentos devem ser feitas com cautela, uma vez que, a ocorrência da multicolinearidade é sempre manifestada devido à restrição exigida, que as x_i

proporções dos q componentes se distribuam de modo que $\sum_{i=1}^q x_i = 1$.⁶

Usualmente, para que o efeito da multicolinearidade seja amenizado, o procedimento a ser realizado considera o fato de que a matriz de delineamento $\mathbf{X}$ do modelo apresenta um vetor coluna que pode ser escrito como combinação linear dos demais, visto que $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$, portanto, essa relação linear conduz a uma matriz $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ singular, que não fornece estimativas únicas para o vetor de parâmetros $\boldsymbol{\beta}$.⁷ Assim sendo, uma alternativa para remover a dependência entre as covariáveis x_i é verificada na substituição $x_q = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{q-1}$.

A importância em ajustar um modelo quadrático é verificada nos resultados específicos a interpretação da curvatura. Neste contexto, a observação do ponto estacionário, mormente caracteriza ponto de máximo ou mínimo. Todavia, para uma confirmação em relação a essa caracterização, todas as derivadas parciais do modelo em qualquer direção do ponto extremo deverão ser nulas. Desta forma, para que esse ponto represente um máximo, necessariamente todas as segundas derivadas deverão ser negativas, caso elas sejam todas positivas, tem-se um ponto de mínimo.

A situação crítica que exige cautela do pesquisador em relação à caracterização do ponto estacionário refere-se ao surgimento de um ponto de sela⁸, ocasionado pelo fato de que em determinadas direções ocorram derivadas positivas e em outras negativas. Em se tratando da presença de observações discrepantes, a verdadeira natureza do ponto estacionário poderá ser mascarada. Para uma melhor compreensão, exemplificamos a seguinte situação: Considerando uma amostra com a presença de uma ou mais observações discrepantes, o ponto estacionário poderá ser interpretado como ponto de sela. Retirando essas observações, e ajustando novamente o modelo, o ponto estacionário poderá ser identificado como máximo ou mínimo, a depender das direções das derivadas parciais. Nesse contexto, há evidências de incertezas, relacionadas à presença ou ausência dessas observações, que contribuem para que o ponto estacionário seja localizado fora da região experimental a ser considerada na otimização (neologismo).

Frente a esse problema, é desejável encontrar um valor ótimo dentro dos limites da região contemplada no experimento. Com este propósito, utiliza-se a análise ridge para obtenção deste valor sobre uma das circunferências proporcionadas por uma região esférica centrada na origem do experimento, aplicando-se o conceito de multiplicador de Lagrange.⁸ Especificamente em modelagem de misturas, a análise ridge recomenda que a restrição do somatório

dos componentes seja igual ao valor unitário, sendo esta, incorporada na função lagrangeana.⁹

Convém ressaltar que as aplicações de planejamentos de misturas são comuns na área de química, podendo-se citar trabalhos já publicados como, por exemplo, o estudo das interações dos triglicerídeos de cadeia média, da fibra e do cálcio na dialisabilidade do ferro e do zinco na maximização de uma formulação de alimentação enteral utilizando planejamento de misturas da metodologia de superfície de resposta,¹⁰ e também o desenvolvimento e a validação de uma metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel empregando Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas no modo de análise por monitoramento seletivo de íons.¹¹

Em virtude do que foi mencionado, o objetivo deste trabalho consistiu em ajustar modelos ridge adaptados à metodologia de superfícies de respostas utilizando os métodos de Kronecker (K-model) e Scheffé (S-Model) em um delineamento envolvendo misturas formadas pelas proporções de hexano, acetona e álcool e que possam ser recomendadas sobre as mesmas condições experimentais empregadas neste experimento para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de Pequi (*caryocar brasiliense*).

MODELO SCHEFFÉ (S-MODEL)

O conhecido modelo de segunda ordem de Scheffé (S-model), para o caso particular $q = 3$, é representado pela expressão

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon, (1)$$

que constitui-se na função de regressão ajustada para dados coletados no simplex, cuja dedução é obtida por meio de algumas alterações na equação,

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j, \quad (2)$$

conforme os seguintes passos:⁶

- a) o parâmetro β_0 é substituído por $\beta_0(x_1 + x_2 + x_3)$, já que $x_1 + x_2 + x_3 = 1$;
- b) sendo a proporção $x_1 = 1 - x_2 - x_3$, pode-se obter $x_1^2 = x_1 - x_1 x_2 - x_1 x_3$ e substituir no termo x_1^2 do modelo (2). Repetir o mesmo processo para os outros dois termos quadráticos puros (x_2^2 e x_3^2) com substituições similares em (2). Em seguida aplicar as possíveis operações algébricas na equação do modelo, e finalmente retornar à notação usual (renomeando os coeficientes β_{ij}^* obtidos por β_{ij} , $i, j=1,2,3$).

MODELO DE KRONECKER (K- MODEL)

O modelo de Kronecker, obtido por meio de substituições realizadas diretamente em (1), resume-se em outra função de regressão que pode ser utilizada para analisar dados de experimentos com misturas.¹² Para o caso específico, modelo quadrático e $q = 3$, o termo x_1 é substituído por $x_1(x_1 + x_2 + x_3) = x_1^2 + x_1 x_2 + x_1 x_3$ e usa-se operações semelhantes para x_2 e x_3 . Após mais uma vez renomear os coeficientes β_{ij}^* obtidos por β_{ij} , a forma resultante é apresentada em (3), conhecida por modelo quadrático de Kronecker (K-model).

(3)

$$y = \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \varepsilon.$$

Convém ressaltar que em ambas as abordagens (K-model) e (S-model) os modelos quadráticos apresentam linearidade nos parâmetros, portanto, o uso do método de estimação de mínimos quadrados proporciona estimativas exatas. Em situações onde os modelos a serem ajustados apresentam não linearidade nos parâmetros, como por exemplo, curvas exponenciais, as estimativas dos parâmetros são aproximadas e obtidas pelos algoritmos Newton-Raphson ou Gauss-Newton.

ANÁLISE RIDGE EM PLANEJAMENTOS DE MISTURAS CONSIDERANDO O MODELO DE KRONECKER E SCHEFFÉ

Na presença de multicolinearidade, as estimativas dos parâmetros estão associadas a variâncias inflacionadas, tornando-as não confiáveis. Um procedimento a ser adotado é encontrar um valor ótimo dentro dos limites da região experimental.

Com este enfoque, emprega-se a análise ridge, com o propósito de examinar o comportamento de superfícies de respostas geradas por modelos quadráticos e localizar o ponto ótimo geral e local.¹³ Além do mais, é possível determinar a região de otimização(neologismo) a qualquer distância de um ponto foco do delineamento,⁵ e também, por meio de gráficos constatar os efeitos de todas as variáveis simultaneamente.¹⁴

A análise ridge pode ser empregada diretamente em aplicações de mistura, quando acrescentadas às restrições (4),

$$\mathbf{x}'\mathbf{1} = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad \text{e} \quad \mathbf{x}'\mathbf{x} = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_q^2 = R^2. \quad (4)$$

que garantem uma solução no subespaço da mistura, localizada numa esfera de raio R .⁹

Para a obtenção da resposta ótima, utiliza-se a função lagrangeana apresentada em (5), incorporando-se as restrições (4), sendo λ_1 e λ_2 conhecidos por multiplicadores de Lagrange,

$$F = \beta_0 + \mathbf{x}'\boldsymbol{\beta} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} - \lambda_1(\mathbf{x}'\mathbf{1} - 1) - \lambda_2(\mathbf{x}'\mathbf{x} - R^2), \quad (5)$$

em que

$$\mathbf{x}' = (x_1, x_2, \dots, x_q), \quad \boldsymbol{\beta}' = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_q) \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \frac{1}{2}\beta_{12} & \dots & \frac{1}{2}\beta_{1q} \\ \frac{1}{2}\beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \frac{1}{2}\beta_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2}\beta_{q1} & \frac{1}{2}\beta_{q2} & \dots & \beta_{qq} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Diferenciando (5) em relação à $\mathbf{x}$, obtém-se

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} = \boldsymbol{\beta} + 2\mathbf{B}\mathbf{x} - \lambda_1\mathbf{1} - 2\lambda_2\mathbf{x}, \quad (7)$$

que ao ser igualado a zero resulta em

$$\mathbf{x} = -\frac{1}{2}(\mathbf{B} - \lambda_2\mathbf{I})^{-1}(\boldsymbol{\beta} - \lambda_1\mathbf{1}). \quad (8)$$

Os elementos do vetor $\mathbf{x}$ são as proporções da mistura que maximizam ou minimizam a resposta do sistema multicomponente.

A expressão obtida em (8) pode ser reescrita da forma,

$$1 = \mathbf{1}'\mathbf{x} = -\frac{1}{2}(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1}(\boldsymbol{\beta} - \lambda_1 \mathbf{1}), \quad (9)$$

que por meio de rearranjos chega-se a uma igualdade para λ_1 :

$$\lambda_1 = \frac{1 + \frac{1}{2}\mathbf{1}'(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1}\boldsymbol{\beta}}{\frac{1}{2}\mathbf{1}'(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})^{-1}\mathbf{1}}. \quad (10)$$

O valor para λ_2 é definido pelo pesquisador, conforme o objetivo do estudo em obter o ponto que maximiza ou minimiza a resposta da mistura. O ponto de máximo ou mínimo fica definido por $(\lambda_2, \lambda_1, \mathbf{x}, R, \hat{y})$.

A derivada de segunda ordem $\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = 2(\mathbf{B} - \lambda_2 \mathbf{I})$ neste contexto não

é apropriada, pois a matriz $\mathbf{B}$ não reflete o fato que se trata de um problema restrito. Torna-se necessário considerar uma matriz com propriedades que assegurem fornecer uma solução no espaço da mistura. Uma matriz $\mathbf{T}$ de dimensões $(q-1) \times q$ considerada conveniente é formada por coeficientes de polinômios ortogonais.⁹

A matriz $\mathbf{TBT}'$ sendo positiva definida fornece um ponto mínimo na mistura, se $\mathbf{TBT}'$ for negativa definida, tem-se um ponto de máximo. O valor atribuído ao multiplicador de Lagrange λ_2 está relacionado aos autovalores da matriz $\mathbf{TBT}'$, de forma que:

- escolhendo-se um valor para λ_2 superior ao maior dos autovalores de $\mathbf{TBT}'$, obtém-se um local de máximo no espaço da mistura;

- escolhendo-se um valor para λ_2 inferior ao menor dos autovalores de **TBT'**, obtém-se um local de mínimo no espaço da mistura;
- escolhendo-se um valor para λ_2 intermediário em relação aos autovalores de **TBT'**, obtém-se um ponto estacionário no espaço da mistura.⁹

PARTE EXPERIMENTAL

Em termos de pesquisa, neste artigo ajustaram-se os modelos quadráticos, seguindo as duas abordagens: Scheffé (S-model) e Kronecker (K-model) acrescentados da técnica de análise ridge na modelagem das misturas dos componentes hexano, acetona e álcool etílico, cujo propósito foi maximizar o percentual de óleo extraído da polpa de Pequi.

A motivação para essa aplicação é verificada ao comparar os modelos (S-Model) e (K-model) e sugerir o modelo de Kronecker (K-model) como alternativa, além do modelo Scheffé (S-model), para análise de sistemas multicomponentes, na utilização da técnica de análise ridge diretamente no espaço das misturas sem transformações das variáveis.

Os dados utilizados para a aplicação da análise ridge neste trabalho, foram obtidos em um experimento realizado na Universidade Federal de Lavras no Departamento Ciência dos Alimentos que objetivou estudar o processo de extração da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*), empregando misturas de diferentes solventes (hexano, acetona e álcool etílico). O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, sendo os tratamentos gerados pela regra da mistura por meio do planejamento simplex centroides com 3 (três) componentes e seis repetições.

O procedimento utilizado para extrair o óleo da polpa de pequi foi realizado considerando a metodologia de Soxhlet com emprego de hexano como

solvente (reagente PA da Proquímios), no período de 4 horas de extração. Desta forma, o percentual (g de óleo/100 g de amostra seca) de óleo extraído da polpa de pequi foi determinado após uma sequência de passos para preparação das amostras e execução do processo.¹⁵

A Tabela 1 representa as proporções dos componentes das misturas, seguindo o delineamento mencionado.

Aplicaram-se os modelos de segunda ordem de Scheffé (1) e Kronecker (3) na modelagem estatística para obtenção da combinação dos solventes (hexano, acetona e álcool etílico) que maximiza o percentual de óleo extraído da polpa do pequi.

Tabela 1 Planejamento experimental das misturas e os valores médios do percentual de óleo extraído da polpa de Pequi

Formulação	Proporção			Resposta média
	X ₁	X ₂	X ₃	Percentual de óleo (%)
M ₁	1,00	0,00	0,00	60,11
M ₂	0,00	1,00	0,00	61,01
M ₃	0,00	0,00	1,00	39,72
M ₄	0,50	0,50	0,00	40,10
M ₅	0,50	0,00	0,50	62,04
M ₆	0,00	0,50	0,50	64,11
M ₇	0,33	0,33	0,34	61,01

X₁ proporção do hexano, X₂ proporção de acetona, X₃ proporção de álcool etílico.

A análise ridge foi realizada em ambos os modelos (K-Model) e (S-Model) ajustados pelo método de mínimos quadrados, considerando as restrições dispostas em (4) e a função lagrangeana definida pela expressão (5), para assegurar que a resposta máxima encontra-se no espaço da mistura.

A análise ridge deve considerar por conveniência das restrições, uma matriz **T** ortonormal de dimensões $(q-1) \times q$. Neste trabalho, como se trata de

um experimento cuja mistura tem 3 componentes, foi considerada a matriz ortonormal $\mathbf{T}_{(2 \times 3)}$ formada por coeficientes de polinômios ortogonais,⁹ representada em (11):

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Após a obtenção dos autovalores da matriz $\mathbf{TBT}'$, considerando os modelos Scheffé e Kronecker, foram atribuídos de forma conveniente valores a λ_2 para obtenção de pontos do tipo $(\lambda_2, \lambda_1, \mathbf{x}, R, \hat{y})$. Os resultados foram comparados para verificação de possíveis diferenças apresentadas pelos modelos. No desenvolvimento das análises utilizou-se software.¹⁶

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos de segunda ordem de Scheffé (12) e Kronecker (13) ajustados para a variável resposta representada pelo percentual de óleo extraído da polpa de pequi expressos pelas equações:

$$\hat{y} = 59,777x_1 + 60,674x_2 + 39,396x_3 - 75,322x_1x_2 + 5,157x_1x_3 + 61,617x_2x_3 \quad (12)$$

$$\hat{y} = 59,777x_1^2 + 60,674x_2^2 + 39,396x_3^2 + 45,129x_1x_2 + 154,330x_1x_3 + 161,687x_2x_3 \quad (13)$$

O modelo de Scheffé é composto pelo vetor $\mathbf{b}$ e a matriz $\mathbf{B}_S$, enquanto que o modelo Kronecker apresenta apenas a matriz $\mathbf{B}_K$, conforme descritos abaixo:

$$\mathbf{b}' = [59,777 \quad 60,674 \quad 39,396] \quad (14)$$

$$\mathbf{B}_S = \begin{bmatrix} 0,000 & -37,661 & 27,578 \\ -37,661 & 0,000 & 30,808 \\ 27,578 & 30,808 & 0,000 \end{bmatrix} \text{ e} \quad (15)$$

$$\mathbf{B}_K = \begin{bmatrix} 59,777 & 22,564 & 77,165 \\ 22,564 & 60,674 & 80,843 \\ 77,165 & 80,843 & 39,396 \end{bmatrix}$$

Para a interpretação dos modelos, no sentido de obter a combinação que determina o percentual máximo de óleo extraído da polpa de pequi foi construído o gráfico das curvas de nível das seções da superfície gerada pelas componentes da mistura, considerando as estimativas obtidas pela modelo de Scheffé (S-Model).

Mantendo-se o foco no alinhamento das curvas de contorno (Figura 2), nota-se que as misturas com maiores quantidades de acetona e álcool evidenciam valores superiores considerando a resposta dada pelo percentual da extração da polpa do pequi. Entretanto, devido ao comportamento “irregular” das curvas próximas aos pontos experimentais, caracterizados pelas misturas com porcentagens dos componentes, suspeita-se da existência de que o ponto estacionário seja descrito por um ponto de sela. Frente ao exposto, justifica-se então a utilização da modelagem ridge incorporada nos modelos quadráticos em consonância com as abordagens mencionadas neste trabalho, adota-se o

Kronecker (K-model) ^{9,12} e compara-se com a análise ridge realizada seguindo o modelo de Scheffé (S-model), usualmente empregado na literatura.

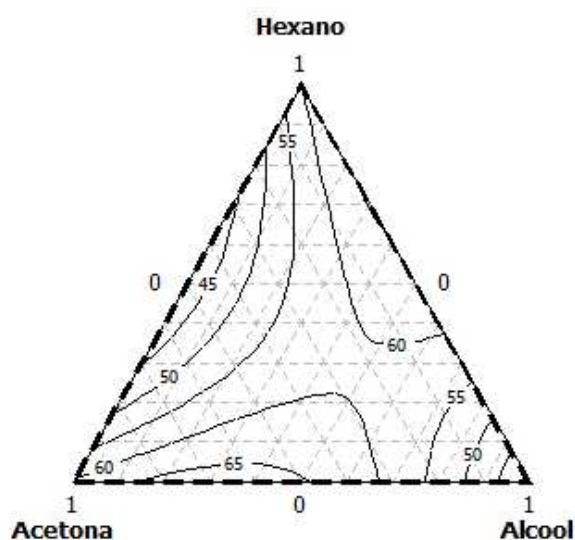


Figura 2 Curvas de nível dos fatores hexano, acetona e álcool etílico para o percentual de óleo extraído da polpa de Pequi

Os autovalores fornecidos pelas matrizes $\mathbf{TB}_K\mathbf{T}'$ e $\mathbf{TB}_S\mathbf{T}'$, considerando os modelos quadráticos de Kronecker e Scheffé respectivamente, coincidiram, apresentando os seguintes valores: $a_1 = -51,517$ e $a_2 = 37,700$. O caminho que segue para a solução apropriada na análise aplicada, com base nos dois modelos, foi mapeado considerando o maior autovalor obtido no K-model e S-model, ao estabelecer valores para λ_2 que satisfaçam $\lambda_2 \geq 37,700$, o que garante o deslocamento para o ponto que fornece a resposta máxima. As Tabelas 2 e 3 mostram alguns cálculos selecionados para este caminho, partindo do centroides do espaço da mistura.

Tabela 2 Caminho ridge para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando o modelo de segunda ordem de Scheffé

λ_{s1}	λ_{s2}	Hexano	Acetona	Álcool etílico	Raio	$\hat{y}$
-	∞	0,3333	0,3324	0,3344	0,5774	58,0640
-603,8360	1000	0,3287	0,3303	0,3408	0,5774	58,0640
-1,8065	100	0,2935	0,3207	0,3857	0,5812	58,9805
34,3090	48	0,2061	0,3791	0,4148	0,5985	60,1817
35,0420	47	0,1962	0,3880	0,4158	0,6016	60,3572
35,7832	46	0,1839	0,3992	0,4169	0,6058	60,5916
36,5354	45	0,1684	0,4135	0,4181	0,6117	60,9179
37,3038	44	0,1481	0,4325	0,4194	0,6204	61,3964
38,0970	43	0,1202	0,4589	0,4210	0,6342	62,1476
38,9317	42	0,0795	0,4977	0,4228	0,6578	63,4443
39,8451	41	0,0145	0,5602	0,4253	0,7035	66,0196
40,9385	40	-0,1066	0,6775	0,4290	0,8090	72,47391

Para o modelo de segunda ordem de Scheffé (Tabela 2), o percentual máximo de óleo extraído da polpa de pequi foi definido por (39, 8451; 41; 0, 0145; 0,5602; 0,4253; 0,7035; 66,0196), ou seja, as proporções que aperfeiçoam a resposta correspondem a 0,0145 de hexano, 0,5602 de acetona e 0,4253 de álcool etílico, fornecendo um percentual de 66,0196 da extração do óleo da polpa de pequi. Observa-se que as restrições apresentadas em (4) não foram violadas, assegurando que a solução encontra-se no espaço da mistura. Para $\lambda_2 = 40$, a proporção de hexano é negativa, portanto o ponto (40,9385; 40; -0,1066; 0,6775; 0,4290; 0,8090; 72,47391) encontra-se fora do simplex, não sendo de interesse prático.

Tabela 3 Caminho ridge para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando o modelo de segunda ordem de Kronecker

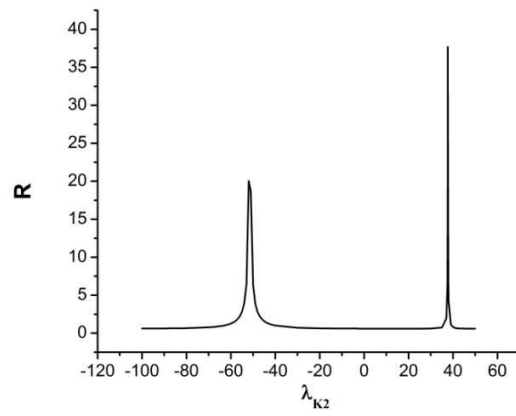
λ_{K1}	λ_{K2}	Hexano	Acetona	Álcool etílico	Raio	$\hat{y}$
-	∞	0,3333	0,3324	0,3344	0,5774	58,0640
-550,7090	1000	0,3287	0,3303	0,3408	0,5774	58,0640
50,3958	100	0,2935	0,3207	0,3857	0,5812	58,9805
85,9730	48	0,2061	0,3791	0,4148	0,5985	60,1817
86,6929	47	0,1962	0,3880	0,4158	0,6016	60,3572
87,4216	46	0,1839	0,3992	0,4169	0,6058	60,5916
88,1622	45	0,1684	0,4135	0,4181	0,6117	60,9179
88,9205	44	0,1481	0,4325	0,4194	0,6204	61,3964
89,7062	43	0,1202	0,4589	0,4210	0,6342	62,1476
90,5379	42	0,0795	0,4977	0,4228	0,6578	63,4443
91,4574	41	0,0145	0,5602	0,4253	0,7035	66,0196
92,5785	40	-0,1067	0,6776	0,4291	0,8091	72,4739

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3, é fácil verificar o ponto que maximiza o percentual da extração do óleo da polpa de pequi empregando-se o modelo de Kronecker, definido por (91, 4574; 41; 0, 0145; 0,5602; 0,4253; 0,7035; 66,0196) corresponde ao percentual 66,0196 e é obtido pelas proporções 0,0145 de hexano, 0,5602 de acetona e 0,4253 de álcool etílico. As restrições aplicadas não foram violadas para a resposta de interesse, ou seja, a soma das proporções resulta em 1, o raio da esfera é inferior a 1, e o valor de λ_2 é superior ao maior autovalor da matriz $\mathbf{TB}_K\mathbf{T}'$.

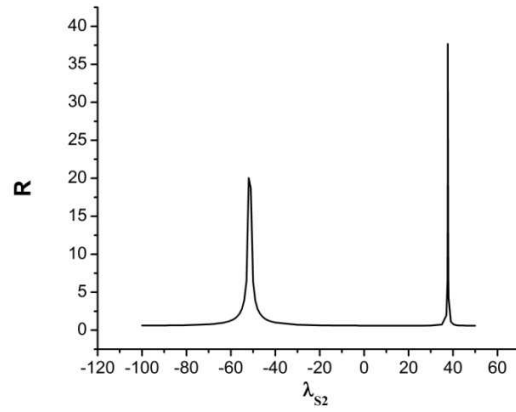
Conforme foi apresentado na Figura 3, independente do modelo utilizado, os resultados alcançados com a aplicação da análise ridge não apresentaram diferenças entre as respostas, nem alterações nas composições das misturas. A uniformidade de resultados obtida pelos dois modelos é uma consequência da igualdade verificada nas expressões

$$\mathbf{B}_S + \frac{1}{2}\mathbf{b}\mathbf{1}' + \frac{1}{2}\mathbf{1}\mathbf{b}' = \mathbf{B}_K \Rightarrow \mathbf{x}'\mathbf{B}_S\mathbf{x} + \frac{1}{2}(\mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{b}'\mathbf{x}) = \mathbf{x}'\mathbf{B}_K\mathbf{x}. \quad ^9$$

Ainda na Figura 3 pode-se verificar que o valor do raio R aumenta consideravelmente quando λ_2 aproxima-se dos autovalores. Para a trajetória da resposta máxima prevista, é preciso ter valores de λ_2 para os quais $37,700 < \lambda_2 < \infty$.



(a)



(b)

Figura 3 (a) Variação do raio R em relação ao valor do λ_{K2} (Kronecker), (b) Variação do raio R em relação ao valor do λ_{S2} (Scheffé)

Conforme foi apresentado na Figura 3, independente do modelo utilizado, os resultados alcançados com a aplicação da análise ridge não apresentaram diferenças entre as respostas, nem alterações nas composições das misturas. A uniformidade de resultados obtida pelos dois modelos é uma consequência da igualdade verificada nas expressões $\mathbf{B}_S + \frac{1}{2}\mathbf{b}\mathbf{1}' + \frac{1}{2}\mathbf{b}' = \mathbf{B}_K \Rightarrow \mathbf{x}'\mathbf{B}_S\mathbf{x} + \frac{1}{2}(\mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{b}'\mathbf{x}) = \mathbf{x}'\mathbf{B}_K\mathbf{x}$.⁹ Ainda na Figura 3 pode-se verificar que o valor do raio R aumenta consideravelmente quando λ_2 aproxima-se dos autovalores. Para a trajetória da resposta máxima prevista, é preciso ter valores de λ_2 para os quais $37,700 < \lambda_2 < \infty$.

Ao se fazer referência à contribuição de cada componente na formação do modelo quadrático, mantendo o nível de significância fixado em 5%, os resultados descritos na Tabela 4 confirmam que as estimativas dos parâmetros dos modelos (S-Model) e (K-Model) foram significativas. Assim sendo, há evidências estatísticas para afirmar que cada parâmetro, de fato apresenta uma relação com a variável dependente, no sentido de que a representatividade dos efeitos lineares e quadráticos, explícitos em cada covariável não são nulos.

Em se tratando da qualidade de ajuste dos modelos (K-Model) e (S-model), por se tratar de parametrizações a serem utilizadas no ajuste do modelo quadrático, é esperado o mesmo valor do coeficiente de determinação R^2 , bem como, uma única análise de variância. Desta forma, pode-se observar, por meio da Tabela 4 que o coeficiente de determinação estimado foi de 97,07%, evidenciando que praticamente toda variabilidade amostral é explicada pelo

modelo, naturalmente em ambas as parametrizações. Para uma melhor validação do modelo, os resultados da análise de variância encontram-se descritos na Tabela 5.

Em relação à interpretação dos resultados pertinentes a análise de variância (Tabela 5) convém alertar o leitor no seguinte aspecto: em síntese, quando se deseja comparar modelos de diferentes ordens (Ex. lineares, Quadráticos, Cúbicos), conjecturando a situação de que o modelo linear foi significativo, em um nível nominal de significância previamente estabelecido, implica na afirmação que não há necessidade em ajustar um modelo de ordem superior.

Tabela 4 Estimativas dos parâmetros do modelo quadrático obtidas com a aplicação dos métodos: Scheffe (S-Model) e Kroncker (K-Model)

S-model			
Parâmetros	Estimativa	Erro padrão	valor-p
β_1	59,777	4,299	0,000
β_2	60,674	4,299	0,000
β_3	39,396	4,299	0,000
β_{12}	-75,322	19,801	0,000
β_{13}	55,157	19,742	0,008
β_{23}	61,617	19,742	0,003
$R^2 = 0,9707$			
K-model			
Parâmetros	Estimativa	Erro padrão	valor-p
β_{11}	59,777	4,299	0,000
β_{22}	60,674	4,299	0,000
β_{33}	39,396	4,299	0,000
β_{12}	45,129	17,059	0,012
β_{13}	154,330	16,993	0,000
β_{23}	161,687	16,993	0,000
$R^2 = 0,9707$			

Tabela 5 Análise de variância para o modelo quadrático ajustado para o percentual de óleo extraído da polpa de pequi

FV	G.L.	SQ	QM	valor-p
Regressão	5	4023,74	804,75	0,000
Linear	2	1737,96	868,98	0,002
Quadrática	3	3738,20	1246,07	0,000
Erro	36	4022,44	111,73	
Falta de Ajuste	1	85,98	85,98	0,388
Erro Puro	35	3936,46	112,47	
Total	41	8046,18		

SQ=Soma de quadrados; QM: Quadrado médio

Com base nessas considerações, a interpretação da análise de variância (Tabela 5) é dada individualmente a cada modelo sem o propósito de compará-los. Nesse contexto, o resultado referente à fonte de variação da regressão quadrática foi significativo, portanto, é cabível assumir que o percentual de extração de óleo da polpa de pequi apresente uma relação funcional quadrática, com os componentes utilizados na formação das misturas.

Tendo por base essa afirmativa, e o resultado não significativo do teste de falta de ajuste (valor-p = 0,388), os resultados descritos na Tabela 5 evidenciam que o modelo quadrático em ambas as parametrizações utilizadas na obtenção das estimativas é adequado aos dados experimentais, portanto pode ser utilizado para prever a resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi (*caryocar brasiliense*). Entretanto, convém ressaltar que embora os valores dos erros padrão β_{ij} ($i \neq j$) observados nas estimativas dos parâmetros relacionadas ao efeito da interação, em ambos os modelos, observou-se ao comparar a interpretação física dos coeficientes, por meio desta aplicação, a interação entre o primeiro e segundo componente, representada nos modelos pelo termo x_{12} apresentaram efeitos contraditórios. Neste sentido, para esta interação o modelo (S-Model) apresentou um efeito antagônico e o modelo (K-Model) um efeito sinérgico.

Tendo por base que os modelos de primeira ordem de Kronecker (K-Model) e os modelos de primeira ordem de Scheffé (S-Model) são da mesma forma nos $\mathbf{X}'_1\mathbf{S}$, isto é, apresentam as mesmas estimativas, há evidências estatísticas para afirmar que ao considerar o modelo (K-Model) o percentual de óleo extraído da polpa de pequi (*caryocar brasiliense*) obtido com os dois componentes x_1 (hexano) e x_2 (acetona) misturados é maior do que a soma dos percentuais obtidos ao considerar os componentes individuais. No caso do modelo (S-Model) o percentual obtido desta mistura será inferior aos percentuais obtidos individualmente a cada componente.

Frente ao exposto, pode-se concluir que embora os resultados inferenciais em ambos os modelos, no que tange a qualidade de ajuste e significância dos parâmetros foram equivalentes, dependendo da mistura os modelos (K-Model) e (S-Model) a interpretação de seus efeitos de interação poderão ser contraditórios. Entretanto, por questões de natureza estatística e não física seguindo as advertências¹⁷, o modelo (K-Model) é recomendado por apresentar as seguintes características:

- A matriz $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ é mais bem condicionada, de tal forma, que a variância dos valores preditos pelo modelo (K-Model) é menor em relação ao modelo (S-Model);
- As estimativas de mínimos quadrados dos coeficientes de qualquer termo quadrático são idênticas aos respectivos valores dos termos diretamente associados ao modelo (S-Model);
- O fator de inflação da variância (VIF) dos coeficientes de qualquer termo quadrático será sempre menor ou igual ao VIF dos coeficientes dos termos correspondentes no modelo quadrático (S-model).

CONCLUSÃO

A análise ridge aplicada aos modelos de segunda ordem de Kronecker (K-Model) e Scheffé (S-Model) conduziu às mesmas proporções de hexano, acetona e álcool etílico que proporcionam o percentual máximo do óleo extraído da polpa do pequi.

O modelo de Kronecker (K-Model) por apresentar o vetor **b** nulo facilita a implementação(neologismo) dos cálculos da análise ridge em sistemas multicomponente, podendo ser usualmente empregado em modelagem de misturas acompanhado de processos de otimização(neologismo), visto que fornece os mesmos resultados em relação às estimativas proporcionadas pelo modelo Scheffé (S-Model). Entretanto, devido à melhoria no condicionamento da matriz $X'X$ traz como vantagens a redução dos erros padrão dos coeficientes estimados, reduz a correlação entre os estimadores e torna o modelo menos dependente da localização precisa dos pontos do delineamento.

Em se tratando do efeito de interação, há evidências para afirmar que o modelo (K-Model) e (S-Model) poderão apresentar efeitos contrastantes em relação à natureza do efeito ser sinérgico ou antagônico.

REFERÊNCIAS

1. Reis, C.; Andrade, J.C.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 313.
2. Scheffé, H. J.; *Royal Stat. Soc.* **1958**, B 20, 344.
3. Scheffé, H.; *Royal Stat. Soc.* **1963**, B 25, 235.
4. Neto, B. de, Scarminio, I. S., Bruns, R.E.; Como fazer experimentos, Bookman: Porto Alegre, 2010.
5. Draper, N.R., Pukelsheim, F.; *Technometrics* **2002**, 44, 250.

6. Cornell, J.A.; *Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data*, Wiley: New York, 2002.
7. Draper, N.R., Smith, H.; *Applied regression analysis*, Wiley: New York, 1998.
8. Box, G.E.P.; Draper, N.R.; *Response Surfaces, mixtures and ridge analyses*, Wiley: New Jersey, 2007.
9. Draper, N.R., Pukelsheim, F.; *Statistics and Probability Letters* **2000**, 48, 131.
10. Bueno, L.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 585.
11. Faria, R.C.M.; Rezende, M.J.C.; Rezende, C.M.; Pinto, A.C.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1900.
12. Draper, N.R., Pukelsheim, F.; *J. Statist. Plann. Inference* **1998**, 71, 303.
13. Hoerl, A.E.; *Chem. Eng. Prog.* **1959**, 55, 69.
14. Hoerl, R.W.; *Amer. Statist.*, **1985**, 39, 186.
15. Aquino, L.P., Ferrua, F.Q., Borges, S.V., Antoniassi, S., Correa, J.L.G., Cirillo, M.A.; *Cienc. Tecnol. Aliment.*, **2009**, 29, 354.
16. R development core team. *R: A language and environment for statistical computing*, R Foundation for Statistical Computing: Vienna, 2010.
17. Prescott, P., Dean, A.M., Draper, N.R., Lewis, S.M.; *Technometrics* **2002**, 44, 260.

(VERSÃO PRELIMINAR)

ARTIGO 2 Construção de uma trajetória da crista em experimentos de misturas na obtenção de um ótimo com restrição na variância de predição

**TANIA MIRANDA NEPOMUCENA
MARCELO ANGELO CIRILLO**

RESUMO

Com o objetivo de avaliar uma metodologia aplicada à análise ridge em experimentos de mistura com restrições lineares, propõe-se com este artigo, por meio da construção de uma trajetória da crista, obter o valor máximo ou mínimo da resposta predita sob uma variância de predição condicionada a uma restrição. Foram considerados três experimentos de misturas com variáveis restritas inferiores e/ou superiormente e de misturas sem nenhuma restrição nos componentes. Os resultados obtidos foram comparados com resultados de métodos já disponíveis na literatura. De acordo com o grau de multicolinearidade das variáveis presentes em cada experimento, pôde-se verificar que a metodologia proposta foi eficiente ao fornecer resposta predita com valor superior ao máximo obtido por métodos já existentes e variância de predição reduzida.

Palavras-chave: Misturas. Análise da crista. Multicolinearidade. Variância de predição. Otimização (neologismo).

1 INTRODUÇÃO

Nas indústrias existe uma preocupação frequente em identificar nas misturas as proporções dos componentes que melhor atendem à variável resposta, isso se justifica porque o processo de otimização (neologismo) pode resultar na redução de custos, melhoria da produtividade e da qualidade dos produtos.

Em experimentos de misturas, quando não se conhece quais são as proporções dos componentes consideradas ideais, são realizados experimentos com várias combinações de proporções, e são selecionados os valores correspondentes à característica de qualidade. O propósito é determinar quais são as proporções dos componentes que conduzem a resultados de interesse em função de variáveis que evidenciam a qualidade do produto.

Aplicações de experimentos com misturas são encontradas frequentemente em diversas áreas, a exemplo, na área industrial e farmacológica (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). Cornell (2002) é uma das principais referências sobre a teoria de experimentos com misturas, contendo uma exposição abrangente e detalhada sobre o assunto. Box e Draper (2007) e Myers e Montgomery (2002) também são publicações que deram destaque à abordagem sobre otimização(neologismo) de misturas.

Nas misturas, a soma das proporções dos componentes é sempre igual a 1, e conseqüentemente, podem apresentar uma ou mais dependências lineares entre as variáveis regressoras do modelo, dizendo-se então que as variáveis são multicolineares. A análise dos autovalores

da matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ é utilizada para identificar a natureza aproximada da dependência linear existente entre as variáveis. A multicolinearidade afeta os coeficientes da equação de regressão, comprometendo a aplicabilidade geral do modelo (MYERS; MONTGOMERY, 2002). Para a redução do efeito de multicolinearidade uma alternativa é dada na aplicação dos pseudo-componentes, maiores detalhes podem ser vistos em Piepel (1982).

Draper e Pukelsheim (2000, 2002) apresentaram a aplicação de análise da crista em experimentos de misturas com a inclusão da restrição $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ e inserção de igualdades de restrições lineares. Nesse contexto, considerando a superfície de resposta gerada ao ajustar um modelo de segunda ordem, os autores propuseram a investigação do comportamento das variáveis independentes e da resposta predita na região de interesse, a partir de um ponto foco selecionado, com a vantagem de nesse método não se alterar o sistema das coordenadas x , nem usar pseudocomponentes, em qualquer dos cálculos resultantes. Os autores ainda propuseram uma modificação para explorar um subespaço definido por restrições lineares das variáveis preditoras, de modo que a análise da crista pode investigar superfícies de segunda ordem de misturas com diversos componentes, especialmente quando o espaço experimental das misturas é também limitado por igualdades lineares resultantes de exigências requeridas no processo experimental.

Uma modificação para a técnica de análise ridge foi apresentada por Khuri e Myers (1979). Esses autores argumentaram que o procedimento padrão não considera que o delineamento experimental

pode gerar grandes flutuações na variância da resposta predita, e então sugeriram uma modificação que consiste em reduzir a influência da variância na resposta predita ao restringir a porção da variância de predição que corresponde ao menor autovalor da matriz de momentos $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$, dessa forma, pode-se manter o controle sobre o tamanho da variância de predição durante os processos de otimização (neologismo), evitando a obtenção de estimativas não confiáveis da resposta ótima.

Diante do que foi exposto nos artigos de Draper e Pukelsheim (2000, 2002) e Khuri e Myers (1979), este trabalho propõe uma metodologia para análise da crista em experimentos de mistura contemplando a modificação sugerida por Khuri e Myers (1979) em conjunto com as propostas de Draper e Pukelsheim (2000, 2002). A qualidade da proposta se mostra superior ao possibilitar a investigação de superfícies de segunda ordem para a obtenção da resposta ótima com variância de predição controlada entre os valores mais baixo possíveis dentro da região delimitada tanto pelas variáveis preditoras, quanto por quaisquer igualdades lineares que se justifiquem nas condições de interesse para realização das misturas. As vantagens oferecidas tornam promissora a sua aplicabilidade nos processos industriais que envolvem misturas com uma grande quantidade de componentes, geralmente acompanhadas de restrições inferiores e ou superiores nas variáveis e igualdades lineares que limitam subespaços de interesse na obtenção da resposta ótima.

Em resumo, o objetivo é estabelecer uma metodologia a ser aplicada em quaisquer experimentos de misturas que possibilite a construção de uma trajetória da crista para alcançar o valor máximo ou

mínimo da resposta predita com a variância de predição condicionada a uma restrição que garante o controle dessa medida estatística dentre os valores mais inferiores que possam ser alcançados na região de interesse da superfície de respostas estimada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Em consonância com os objetivos propostos, a metodologia apresentada neste trabalho consistiu na construção de uma trajetória da crista para alcançar o valor ótimo em experimentos de misturas, no qual a variância de predição encontrou-se condicionada a uma restrição.

Para aplicação da análise da crista, considerou-se um modelo de segunda ordem, ajustado pelo método dos quadrados mínimos, do tipo:

$$\hat{y}(\mathbf{x}) = b_0 + \mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} \quad (1)$$

sendo $\mathbf{x}' = (x_1, x_2, \dots, x_q)$, $\mathbf{b}' = (b_1, b_2, \dots, b_q)$ e

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & \frac{1}{2}b_{12} & \cdots & \frac{1}{2}b_{1q} \\ \frac{1}{2}b_{12} & b_{22} & \cdots & \frac{1}{2}b_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2}b_{1q} & \frac{1}{2}b_{2q} & \cdots & b_{qq} \end{pmatrix}.$$

Em seguida, para classificação do grau de multicolinearidade das variáveis explicativas foi calculado a condição numérica da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ por meio da expressão:

$$\kappa = \frac{e_{\max}}{e_{\min}}, \quad (2)$$

sendo $e_{\max}$ e $e_{\min}$ respectivamente, o maior e menor autovalores da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$.

2.1 Restrição na variância de predição

A variância da resposta predita $\hat{y}$ foi definida pela expressão:

$$\text{var}[\hat{y}] = \sigma^2 \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}), \quad (3)$$

sendo σ^2 a variância do erro,

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (1, x_1, x_2, \dots, x_q, x_1 x_2, x_1 x_3, \dots, x_{q-1} x_q, x_1^2, x_2^2, \dots, x_q^2)^T \text{ e}$$

$\mathbf{X} = [\mathbf{f}(\mathbf{x}_1), \mathbf{f}(\mathbf{x}_2), \dots, \mathbf{f}(\mathbf{x}_n)]^T$ com $\mathbf{x}_i$ representando o vetor das proporções dos componentes da mistura no i -ésimo ensaio experimental ($i=1, 2, \dots, n$).

Pelo teorema da decomposição espectral, conforme apresentado em Khury (2003), tem-se que $\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^T$, sendo $\mathbf{V}$ uma matriz

ortogonal dos autovetores ortonormais de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ e $\mathbf{\Lambda} = \text{Diag}(e_1, e_2, \dots, e_p)$ é uma matriz diagonal dos autovalores de $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$. Com base nesse teorema, a expressão da variância de predição apresentada em (3) pôde ser reescrita da forma:

$$\text{var}[\hat{y}] = \sigma^2 \sum_{j=1}^p \frac{[\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{v}_j]^2}{e_j}, \quad (4)$$

com $\mathbf{v}_j$ sendo a j -ésima coluna de $\mathbf{V}$ ($j=1, 2, \dots, p$). Como os elementos de $\mathbf{v}_j$ podem ser denotados por $v_{0j}, v_{1j}, \dots, v_{qj}, v_{12j}, v_{13j}, \dots, v_{q-1\ qj}, v_{11j}, v_{22j}, \dots, v_{qqj}$, então para $\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{v}_j$ vale a igualdade:

$$\mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{v}_j = v_{0j} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_j + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_j \mathbf{x}, \quad j=1, 2, \dots, p, \quad (5)$$

sendo $\boldsymbol{\tau}_j = (v_{1j}, v_{2j}, \dots, v_{qj})^T$ e

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} v_{11j} & \frac{1}{2}v_{12j} & \frac{1}{2}v_{13j} & \cdots & \frac{1}{2}v_{1qj} \\ & v_{22j} & \frac{1}{2}v_{23j} & \cdots & \frac{1}{2}v_{2qj} \\ & & \ddots & \ddots & \vdots \\ \text{simétrica} & & & \ddots & \frac{1}{2}v_{q-1,qj} \\ & & & & v_{qqj} \end{pmatrix}, \quad j=1,2,\dots,p.$$

Nota-se que a fórmula $\mathbf{f}^T(\mathbf{x})\mathbf{v}_j$ apresentada em (5) é semelhante a um modelo de segunda ordem. Desse modo, a equação (4) passou a ser representada pela seguinte expressão:

$$\text{var}[\hat{\mathbf{y}}] = \sigma^2 \sum_{j=1}^p \frac{\left(v_{0j} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_j + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_j \mathbf{x}\right)^2}{e_j}. \quad (6)$$

De acordo com Khuri e Myers (1979), para reduzir o tamanho da variância de predição dentro da região explorada pela análise da crista, impõe-se uma restrição na parcela da $\text{var}[\hat{\mathbf{y}}]$ associada ao menor autovalor $e_{\min}$.

$$v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \mathbf{\Omega}_m \mathbf{x} \leq c, \quad (7)$$

sendo v_{0m} , $\boldsymbol{\tau}_m$ e $\mathbf{\Omega}_m$ os valores de v_0 , $\boldsymbol{\tau}$ e $\mathbf{\Omega}$ que corresponderam ao autovalor $e_{\min}$.

Conforme sugestão de Khuri e Myers (1979), o valor de c foi igual ao maior valor tomado por $|v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}|$ nos n pontos do delineamento, uma vez que, a variância de predição é menor nos pontos do delineamento de que em outros pontos da região experimental.

2.2 Restrições em misturas segundo Draper e Pukelsheim (2000, 2002)

Draper e Pukelsheim (2000) apresentaram à análise da crista aplicada em experimentos de misturas, considerando o acréscimo da restrição igual a, e posteriormente Draper e Pukelsheim (2002) ampliaram a proposta, sugerindo uma matriz $\mathbf{A}$ composta por um conjunto de restrições lineares aplicadas às misturas.

A análise da crista sujeita a um conjunto de restrições lineares foi desenvolvida considerando a seguinte igualdade:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{d} \quad (8)$$

sendo $\mathbf{A}$ uma matriz com dimensão $m^* \times q$, de linhas linearmente independentes, normalizadas de modo que a soma de quadrados de cada linha é 1, e $\mathbf{d}$ é um vetor de dimensão $m^* \times 1$.

Considerando a incorporação da restrição (9) na análise da crista:

$$\mathbf{1}^T \mathbf{x} \equiv \mathbf{x}^T \mathbf{1} \equiv x_1 + x_2 + \cdots + x_q = 1, \quad (9)$$

então, a matriz $\mathbf{A}$ pode ser do tipo $\mathbf{A} = \left(\frac{1}{q^{1/2}} \right) (1 \ 1 \ \dots \ 1)$ e o vetor $\mathbf{d} = \left(\frac{1}{q^{1/2}} \right)$, sendo $m^* = 1$.

2.3 Análise da crista com restrições na mistura e na variância de predição

Segundo Draper e Pukelsheim (2002), o ponto foco da análise da crista pode ser qualquer ponto selecionado na região experimental.

Designando-se o foco da análise da crista por $\mathbf{f}$, quando $\mathbf{f} \neq \mathbf{0}$, a restrição $\mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2$ pôde ser substituída por:

$$(\mathbf{x} - \mathbf{f})^T (\mathbf{x} - \mathbf{f}) = r^2. \quad (10)$$

Para a realização da análise da crista sujeita a uma variância de predição restrita e a um conjunto de restrições lineares nas misturas, considerou-se a função lagrangeana:

$$G_p = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b} + \mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x} - k \left(v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} - \omega \right) - \lambda \left[(\mathbf{x} - \mathbf{f})^T (\mathbf{x} - \mathbf{f}) - r^2 \right] - \boldsymbol{\theta}^T (\mathbf{A} \mathbf{x} - \mathbf{d}) \quad , (11)$$

sendo ω um valor que satisfaz a desigualdade $\omega \leq c$ e k, λ, θ são multiplicadores de Lagrange.

Ao efetuar algumas operações algébricas na função lagrangeana (11), foi possível reescrevê-la da forma:

$$G_p = b_0 + \mathbf{x}^T (\mathbf{b} - k\boldsymbol{\tau}_m) + \mathbf{x}^T (\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{x} - \lambda \left[(\mathbf{x} - \mathbf{f})^T (\mathbf{x} - \mathbf{f}) - r^2 \right] - \theta^T (\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{d}) - k(v_{0m} + \omega) \quad (12)$$

A diferenciação de G_p em relação à variável $\mathbf{x}$ conduziu a:

$$\frac{\partial G_p}{\partial \mathbf{x}} = 2(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{x} - 2\lambda(\mathbf{x} - \mathbf{f}) - \theta^T \mathbf{A} + \mathbf{b} - k\boldsymbol{\tau}_m, \quad (13)$$

que igualando-se a um vetor nulo, implicou em:

$$2(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{x} = \mathbf{A}^T \theta - \mathbf{b} + k\boldsymbol{\tau}_m - 2\lambda\mathbf{f}. \quad (14)$$

Assim, pôde-se escrever a expressão (15) para obtenção do vetor $\mathbf{x}$, formado pelas proporções da mistura.

$$\mathbf{x} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega} - \lambda\mathbf{I})^{-1}(\mathbf{A}^T \theta - \mathbf{b} - 2\lambda\mathbf{f} + k\boldsymbol{\tau}_m). \quad (15)$$

O valor de $\mathbf{x}$ deve satisfazer à igualdade em (8). Pré-multiplicando a expressão (15) pela matriz $\mathbf{A}$ foi obtido como resultado:

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2}\mathbf{A}(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega} - \lambda\mathbf{I})^{-1}\mathbf{A}^T\boldsymbol{\theta} - \frac{1}{2}\mathbf{A}(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega} - \lambda\mathbf{I})^{-1}(\mathbf{b} + 2\lambda\mathbf{f} - k\boldsymbol{\tau}_m), \quad (16)$$

de modo que:

$$\boldsymbol{\theta} = \left[\mathbf{A}(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega} - \lambda\mathbf{I})^{-1}\mathbf{A}^T \right]^{-1} \left[\mathbf{A}(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega} - \lambda\mathbf{I})^{-1}(\mathbf{b} + 2\lambda\mathbf{f} - k\boldsymbol{\tau}_m) + 2\mathbf{d} \right] \quad (17)$$

Na equação (17), $\boldsymbol{\theta}$ foi obtido após escolhas apropriadas dos multiplicadores de Lagrange k e λ . Na sequência dos cálculos, a expressão (15) forneceu o ponto $\mathbf{x}$, que fica numa esfera imaginária de raio r .

2.4 Trajetória da crista sob restrições

A metodologia de análise da crista contemplou conjuntamente as restrições (7) e (8) dentro do procedimento padrão e foi aplicada nos seguintes conjuntos de dados:

a) Conjunto de dados com limites inferiores e superiores nos componentes da mistura, analisado no artigo de Draper e Pukelsheim (2002).

O conjunto de dados é constituído por 14 ensaios experimentais de misturas compostas por quatro componentes: polietilenoglicol 400 (x_1), glicerina (x_2), polissorbato 60 (x_3) e água (x_4), com limites inferiores e superiores. O espaço de interesse das misturas é delimitado por $10 \leq x_1 \leq 40$; $10 \leq x_2 \leq 40$; $0 \leq x_3 \leq 0,08$ e $0,30 \leq x_4 \leq 0,70$. O

estudo original desse experimento foi conduzido por Anik e Sukumar (1981) para maximização da resposta solubilidade (mg/mL), considerando misturas com cinco componentes, um dos quais, o componente poloxaleno (x_5), foi mantido constante em 0,10, e aos demais foi requerido que em cada ponto $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0,90$.

Anik e Sukumar (1981) decidiram usar um delineamento experimental com base nos vértices extremos da região restrita (Tabela 1), método sugerido por McLean e Anderson (1966).

Tabela 1 Delineamento experimental usado por Anik e Sukumar (1981) que definiu o espaço de interesse das misturas e as respostas obtidas

Pontos das misturas	Proporções				Resposta solubilidade (mg/mL)
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	
Vértices					
1	0,10	0,10	0,00	0,70	3,0
2	0,10	0,10	0,08	0,62	7,3
3	0,15	0,40	0,00	0,35	4,9
4	0,11	0,40	0,08	0,31	8,4
5	0,40	0,15	0,00	0,35	8,6
6	0,40	0,11	0,08	0,31	12,7
centroides das arestas (médias dos vértices indicados)					
7 (1,2)	0,10	0,10	0,04	0,66	5,1
8(5, 6)	0,40	0,13	0,04	0,33	10,8
9 (3, 4)	0,13	0,40	0,04	0,33	6,6
10 (1, 3, 5)	0,216	0,216	0,000	0,468	4,4
11 (2, 4, 6)	0,203	0,203	0,08	0,414	7,9
12 (4, 6)	0,255	0,255	0,08	0,31	9,4
13 (3, 5)	0,275	0,275	0,00	0,35	5,8
centroides geral					
14	0,21	0,21	0,04	0,44	6,3

Para implementação do delineamento, gera-se os pontos extremos da região e, em seguida, seleciona-se os pontos dos vértices do delineamento, os centroides das arestas, os centroides das faces, e assim por diante, até calcular o único ponto que representa o centroides global, obtido pela média de todos os vértices (Tabela 1).

b) Conjunto de dados com limite inferior nos componentes das misturas, analisado no artigo de Draper e Pukelsheim (2000).

Os dados analisados no artigo de Draper e Pukelsheim (2000) foram extraídos do artigo de Kurotori (1966), compõe um conjunto de 10 ensaios experimentais de misturas para avaliar o desempenho de certo tipo de propulsor formado pelos três componentes seguintes com as respectivas restrições: aglutinante ($x_1 \geq 0,20$), oxidante ($x_2 \geq 0,40$) e combustível ($x_3 \geq 0,20$). Os pontos experimentais foram dispostos sobre o delineamento simplex-lattice $\{3,2\}$, cujo espaço limitado consistiu em seis pontos, numerados de 1 a 6 na Tabela 2, um ponto centroides representado pelo número 7 e três pontos adicionais (8, 9 e 10) para verificação do ajuste na análise de regressão. As respostas observadas foram registradas na coluna y da Tabela 2. O objetivo com o experimento foi obter no subespaço de interesse a mistura que maximizasse o desempenho do propulsor.

c) Conjunto de dados obtidos de um experimento realizado na Universidade Federal de Lavras no Departamento Ciência dos Alimentos.

Os dados utilizados para a aplicação da análise da crista foram obtidos em um experimento realizado na Universidade Federal de Lavras no Departamento Ciência dos Alimentos que objetivou estudar o processo de extração da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*), empregando misturas de solventes (hexano, acetona e álcool etílico) nomeados por x_1 , x_2 e x_3 respectivamente, sem a imposição de limites inferior e/ou superior nas variáveis (x_1 , x_2 , x_3), conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 2 Delineamento experimental usado por Kurotori (1966) que definiu o espaço de interesse das misturas e o desempenho do propulsor

Pontos das misturas	Proporções			Desempenho do propulsor dividido por 1000
	x_1	x_2	x_3	
1	0,40	0,40	0,20	2,35
2	0,20	0,60	0,20	2,45
3	0,20	0,40	0,40	2,65
4	0,30	0,50	0,20	2,40
5	0,30	0,40	0,30	2,75
6	0,20	0,50	0,30	2,95
7	0,267	0,467	0,267	3,00
8	0,333	0,433	0,233	2,69
9	0,233	0,533	0,233	2,77
10	0,233	0,433	0,333	2,98

Tabela 3 Planejamento experimental das misturas e os valores médios do percentual de óleo extraído da polpa de Pequi

Formulação	Proporções			Respostas médias
	X ₁	X ₂	X ₃	Percentual de óleo (%)
M ₁	1,00	0,00	0,00	60,11
M ₂	0,00	1,00	0,00	61,01
M ₃	0,00	0,00	1,00	39,72
M ₄	0,50	0,50	0,00	40,10
M ₅	0,50	0,00	0,50	62,04
M ₆	0,00	0,50	0,50	64,11
M ₇	0,33	0,33	0,34	61,01

X₁ proporção do hexano, X₂ proporção de acetona, X₃ proporção de álcool etílico.

De acordo com Draper e Pukelsheim (2000, 2002), na análise da crista padrão, a matriz das derivadas de segunda ordem:

$$\left\{ \frac{\partial F}{\partial x_i \partial x_j} \right\} = 2(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) \quad (18)$$

é usada para determinar a trajetória da crista de interesse. Para problemas com restrições, os autovalores da matriz $\mathbf{B}$, não são apropriados, sendo necessária uma matriz de menor dimensão.

Segundo Draper e Pukelsheim (2002), dada a matriz $\mathbf{A}$ de dimensão $m^* \times q$, considera-se uma matriz $\mathbf{T}$ cuja dimensão é $(q - m^*) \times q$, com as linhas ortogonais a toda linha de $\mathbf{A}$, tal que $\mathbf{T}\mathbf{T}^T = \mathbf{I}_{q-m^*}$, as colunas de $\mathbf{A}^T$ formam uma base para o espaço restrito e

$\mathbf{T}^T$ forma uma base ortonormal para o espaço ortogonal de $\mathbf{A}^T$, de modo que:

$$\begin{aligned}\mathbf{TA}^T &= \mathbf{0}, & \text{de dimensão } (q - m^*) \times m^*, \\ \mathbf{AT}^T &= \mathbf{0}, & \text{de dimensão } m^* \times (q - m^*) \\ \mathbf{TT}^T &= \mathbf{I}_{q-m^*}.\end{aligned}\tag{19}$$

Uma matriz combinada $\mathbf{Q}$ de dimensão $q \times q$ dada por:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix}\tag{20}$$

produz uma transformação do sistema de coordenadas $(x_1, x_2, \dots, x_q)$ dentro do sistema de coordenadas $(z_1, z_2, \dots, z_q)$ via $\mathbf{z} = \mathbf{Q}\mathbf{x}$, que corresponde a $\mathbf{x} = \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{z}$. A partição de $\mathbf{z}^T = (z_1, z_2, \dots, z_{m^*}, z_{m^*+1}, \dots, z_q)$ reapresentada da forma $\mathbf{z}^T = (\mathbf{u}^T, \mathbf{v}^T)$, sendo $\mathbf{u}^T = (z_1, z_2, \dots, z_{m^*})$ e $\mathbf{v}^T = (z_{m^*+1}, \dots, z_q)$, resulta em:

$$\mathbf{z} = \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{Ax} \\ \mathbf{Tx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{d} \\ \mathbf{Tx} \end{pmatrix},\tag{21}$$

sob as restrições consideradas para (8). A inversa da matriz $\mathbf{Q}$ é da forma:

$$\mathbf{Q}^{-1} = \left(\mathbf{A}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1}, \mathbf{T}^T \right). \quad (22)$$

Dado que $\mathbf{A}\mathbf{A}^T$ é uma matriz não-singular, então vale afirmar que:

$$\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} \left(\mathbf{A}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1}, \mathbf{T}^T \right) = \mathbf{I}_q = \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{Q}. \quad (23)$$

Assim, usando $\mathbf{x} = \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{z}$, com $\mathbf{z}$ de (21) e $\mathbf{Q}^{-1}$ de (22), a forma quadrática $\mathbf{x}^T (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \mathbf{x}$ da função lagrangeana (12) pode ser representada pela expressão:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^T (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \mathbf{x} &= \mathbf{z}^T (\mathbf{Q}^{-1})^T (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{z} \\ &= (\mathbf{d}^T, \mathbf{v}^T) \begin{pmatrix} (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{A} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \begin{pmatrix} \mathbf{A}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1}, \mathbf{T}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{d} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} \\ &= (\mathbf{d}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{A} + \mathbf{v}^T \mathbf{T}) (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) (\mathbf{A}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{d} + \mathbf{T}^T \mathbf{v}) \\ &= \mathbf{v}^T \mathbf{T} (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \mathbf{T}^T \mathbf{v} + 2\mathbf{v}^T \mathbf{T} (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \mathbf{A}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{d} + \\ &\quad + \mathbf{d}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{A} (\mathbf{B} - \mathbf{k}\boldsymbol{\Omega}) \mathbf{A}^T (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{d}. \end{aligned} \quad (24)$$

Em seguida, substituindo a expressão (24) na função disposta em (12) e realizando a diferenciação, duas vezes em relação a $\mathbf{v}$, da versão transformada, obteve-se:

$$\left\{ \frac{\partial G_p}{\partial v_i \partial v_j} \right\} = 2 \left[\mathbf{T}(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega})\mathbf{T}^T - \lambda \mathbf{I} \right], \quad (25)$$

uma matriz quadrada $(q - m^*)$ que substitui a expressão (18).

Para obter a direção que possibilitou a maximização da resposta predita, inicialmente atribuiu-se valores ao elemento k , calcularam-se os autovalores da matriz resultante, estabeleceu-se valores para λ e observou-se o desempenho de cada valor k nas sequências dos resultados.

Considerando as restrições de $\mathbf{Ax} = \mathbf{d}$, os autovalores da matriz $\mathbf{T}(\mathbf{B} - k\mathbf{\Omega})\mathbf{T}^T$ representados na sequência $o_1 \leq o_2 \leq \dots \leq o_{q-m^*}$, definiu no espaço das misturas que:

- a) escolhendo $\lambda > o_{q-m^*}$ é atingido o local do $\hat{y}$ máximo à medida que r se altera;
- b) escolhendo $\lambda < o_1$ é atingido o local do $\hat{y}$ mínimo à medida que r se altera;
- c) escolhendo $o_1 < \lambda < o_{q-m^*}$ é obtido um valor estacionário intermediário.

Como o interesse foi maximizar a resposta predita nas três análises da crista realizadas, considerou-se o valor do multiplicador de Lagrange $\lambda > o_{q-m^*}$.

Para realização dos cálculos matriciais, utilizou-se o software R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2010), no qual um script foi desenvolvido (anexo).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados da análise da crista com restrição na variância de predição aplicada no conjunto de dados analisado por Draper e Pukelsheim (2002)

3.1.1 Análise da crista para experimentos de misturas

Draper e Pukelsheim (2002) descreveram o desenvolvimento da análise da crista para misturas no conjunto de dados de Anik e Sukumar (1981) a partir do modelo de segunda ordem ajustado, $\hat{y} = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b} + \mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x}$, com $b_0 = 0$,

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} 49,7160 \\ 8,4140 \\ 29,9500 \\ 4,3365 \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & -29,3355 & -13,915 & -37,451 \\ -29,3355 & 0 & 5,1 & 0 \\ -13,915 & 5,1 & 0 & 16,905 \\ -37,451 & 0 & 16,905 & 0 \end{pmatrix}.$$

Na análise da crista desenvolvida, Draper e Pukelsheim (2002) aplicaram a restrição linear descrita pela matriz:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

e o vetor $\mathbf{d} = \begin{pmatrix} \frac{0,90}{2} \end{pmatrix} = (0,45)$.

O ponto considerado como foco do sistema da crista foi $\mathbf{f} = (0,21 \ 0,21 \ 0,04 \ 0,44)^T$. Como os autovalores da matriz $\mathbf{B}$ não são aplicáveis devido à restrição representada pela matriz $\mathbf{A}$, foram considerados os autovalores da matriz $\mathbf{TBT}^T$. Utilizou-se uma matriz apropriada:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} -0,6708204 & -0,2236068 & 0,2236068 & 0,6708204 \\ 0,5 & -0,5 & -0,5 & 0,5 \\ -0,2236068 & 0,6708204 & -0,6708204 & 0,2236068 \end{pmatrix}$$

que consiste de polinômios ortogonais de primeira, segunda e terceira ordens, normalizados de modo que a soma dos quadrados dos elementos de cada linha é igual a 1. Os três autovalores da matriz $\mathbf{TBT}^T$ são $(-20,04; 2,52; 46,87)$.

A trajetória da crista de resposta máxima $\hat{y}$ foi delineada quando atribuíram valores para λ maiores que o autovalor 46,87. O ponto de

partida da trajetória do máximo iniciou no foco $\mathbf{f}$, onde o raio é igual a zero e os valores de λ tendem para o infinito.

Na Tabela 4 estão alguns valores atribuídos a λ , seguidos dos valores de (x_1, x_2, x_3, x_4) que estabeleceram as trajetórias e os valores para a resposta predita $\hat{y}$, o raio r e a variância de predição $\text{var}[\hat{y}]$. Verificaram então, que quando $\lambda = 400$, as proporções $x_1 = 0,205$; $x_2 = 0,196$; $x_3 = 0,080$ e $x_4 = 0,419$ geraram a resposta máxima predita $\hat{y} = 8,10$, a um raio $r = 0,048$ do foco $\mathbf{f}$, com variância de predição igual a 0,452. Em seguida, os valores de λ inferiores a 400 conduziram a resultados que estão fora da região experimental definida pelos limites estabelecidos nos componentes da mistura (x_1, x_2, x_3, x_4) ou violaram as condições práticas do experimento.

3.1.2 Análise da crista generalizada com múltiplas restrições lineares e variância de predição controlada para o experimento de mistura conduzido por Anik e Sukumar (1981)

Inicialmente calculou-se o grau de multicolinearidade das variáveis que compõem a mistura:

$$\kappa = \frac{e_{\max}}{e_{\min}} = \frac{4,044940}{0,00000185592} = 2179\,480$$

De acordo com Myers e Montgomery (2002), o resultado de κ indica que existe multicolinearidade severa entre as variáveis. Como é sabido que pequenos autovalores da matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ causam larga variância para $\hat{y}$, resolveu-se reduzir o tamanho da variância de predição, $\text{var}[\hat{y}]$, dentro da região explorada pela análise da crista com a adição da restrição:

$$|v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}| \leq c,$$

na parcela da variância $\text{var}[\hat{y}]$ que corresponde ao menor autovalor da matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$. Na restrição em questão, v_{0m} , $\boldsymbol{\tau}_m$ e $\boldsymbol{\Omega}_m$ são formados por valores que compõem o autovetor do menor autovalor da matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$, de modo que $v_{0m} = 0$,

$$\boldsymbol{\tau}_m = (-0,0003921851 \quad -0,0024082918 \quad -0,4266900436 \quad 0,0004332096)$$

$$\text{e } \boldsymbol{\Omega} = \begin{pmatrix} 0,0 & 0,0074909 & 0,2616709 & -0,0028786 \\ 0,0074909 & 0,0 & 0,2631222 & 0,0 \\ 0,2616709 & 0,2631222 & 0,0 & 0,2582887 \\ -0,0028786 & 0,0 & 0,2582887 & 0,0 \end{pmatrix}.$$

O acréscimo da restrição $|v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}| \leq c$ para a análise da crista exigiu que a função lagrangeana passasse a ser expressa da forma:

$$G_p = b_0 + \mathbf{x}^T \mathbf{b} + \mathbf{x}^T \mathbf{B} \mathbf{x} - k(v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} - \omega) - \\ - \lambda \left[(\mathbf{x} - \mathbf{f})^T (\mathbf{x} - \mathbf{f}) - r^2 \right] - \theta (\mathbf{A} \mathbf{x} - \mathbf{d}).$$

Na proposta da análise da crista generalizada com múltiplas restrições lineares e variância de predição controlada, para determinação da crista máxima, interessa calcular os autovalores da matriz $\mathbf{T}(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{T}^T$, sendo k um multiplicador de Lagrange que assumiu um valor convenientemente atribuído.

A Figura 1 apresenta o desempenho de alguns valores que ocuparam a posição de k na determinação dos resultados para maximização da resposta predita. Observa-se que $k = -800$ definiu a direção que forneceu os maiores valores preditos $\hat{y}$.

Para $k = -800$, os três autovalores da matriz $\mathbf{T}(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{T}^T$ são $(-328,237; -1,926; 44,435)$. A trajetória da crista máxima foi obtida ao substituir o multiplicador de Lagrange λ , na expressão $(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega} - \lambda\mathbf{I})$, por valores superiores ao maior autovalor da matriz $\mathbf{T}(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{T}^T$, igual a 44,435.

Os resultados que compõem a Tabela 5 definem a trajetória da crista para obtenção da resposta máxima. O valor de c presente na desigualdade $|\mathbf{v}_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}| \leq c$, corresponde ao maior valor de $|\mathbf{v}_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}|$ nos n pontos experimentais, que de acordo com os cálculos resultou em $c = 0,001$.

Tabela 4 Resultados obtidos a partir da análise da crista para experimentos de mistura com múltiplas restrições lineares proposta por Draper e Pukelsheim (2002)

λ	x_1	x_2	x_3	x_4	$\hat{y}$	r	$\text{var}[\hat{y}]$
48	0,920	-0,131	0,168	-0,057	55,594	0,940	323,641
62	0,230	0,107	0,243	0,320	15,403	0,259	240,669
100	0,201	0,152	0,181	0,366	12,48	0,170	52,696
250	0,203	0,187	0,102	0,408	9,097	0,074	1,672
300	0,204	0,191	0,092	0,413	8,661	0,062	0,884
400	0,205	0,196	0,080	0,419	8,097	0,048	0,452
500	0,206	0,199	0,072	0,423	7,747	0,038	0,383
520	0,206	0,199	0,071	0,424	7,692	0,037	0,381
560	0,206	0,200	0,069	0,425	7,594	0,034	0,381
600	0,207	0,201	0,067	0,426	7,509	0,032	0,384
700	0,207	0,202	0,063	0,428	7,336	0,028	0,398
750	0,207	0,202	0,062	0,429	7,266	0,026	0,405
800	0,207	0,203	0,060	0,429	7,205	0,024	0,412
900	0,208	0,204	0,058	0,430	7,102	0,022	0,425
950	0,208	0,204	0,057	0,431	7,058	0,021	0,431
1000	0,208	0,204	0,056	0,431	7,019	0,019	0,436
1100	0,208	0,205	0,055	0,432	6,951	0,018	0,444
1200	0,208	0,205	0,054	0,433	6,894	0,016	0,451

Na Tabela 5 para um conjunto representativo de valores λ , observa-se que os valores para os componentes da mistura estão dentro da região delimitada para o experimento, o raio sempre com magnitude inferior a 1 e $\omega \leq c = 0,001$. Comparando-se os resultados das Tabelas 4

e 5 é visível que o adiçãoamento da restrição $\left| \mathbf{v}_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} \right| \leq c$ no processo da análise da crista melhorou a precisão dos resultados de $\hat{y}$ quando $k = -800$. Além de que com o valor de $\text{var}[\hat{y}]$ controlado, foi possível encontrar na região explorada uma resposta máxima superior ao máximo determinado pela análise da crista sem a variância de predição condicionada, ou seja, quando o valor de k foi igual a zero.

Na Figura 2 é mostrado o comportamento da resposta predita e da variância de predição quando $k = -800$, à medida que o raio cresce, ou seja, se afasta do foco $\mathbf{f} = (0,21; 0,21; 0,04; 0,44)$. Dentre vários resultados apresentados, pode-se observar o intervalo das respostas preditas geradas no raio onde a região explorada está dentro dos limites estabelecidos no experimento e a variância de predição apresenta os valores que tornam $\hat{y}$ mais preciso.

O comportamento individual e ao mesmo tempo em conjunto das coordenadas no percurso da resposta predita máxima é descrito na Figura 3. O traço desenhado pelas coordenadas possibilita o entendimento da relação entre os componentes da mistura e o valor gerado como resposta. Nas situações em que as coordenadas rapidamente acham algum nível ótimo e então se mantêm relativamente estável, pode-se acreditar que foi encontrada uma solução real.

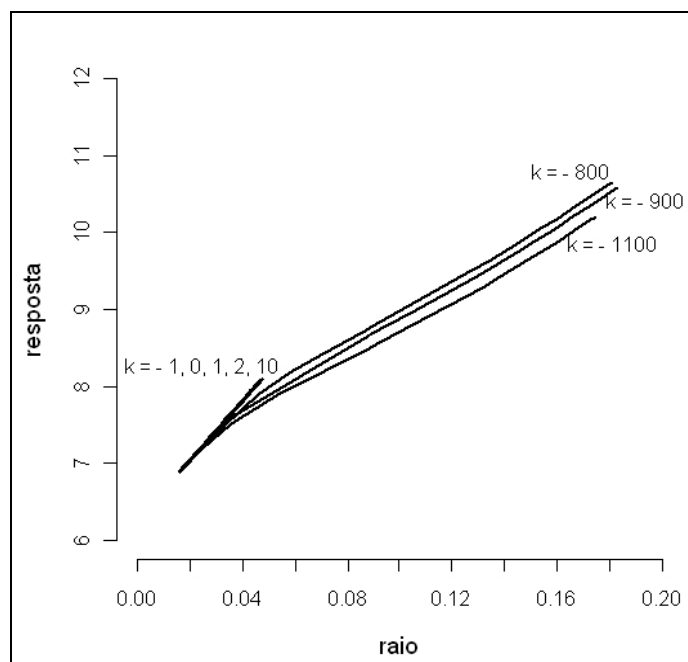


Figura 1 Resultados apresentados pela análise da crista para misturas com restrição na variância de predição considerando diferentes valores de k

Tabela 5 Trajetória da crista para experimentos de misturas com variância de
predição condicionada à restrição
 $\left| \mathbf{v}_{\text{om}} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} \right| \leq c = 0,001$, conforme proposto neste
trabalho

k	λ	x_1	x_2	x_3	x_4	$\hat{y}$	r	$\text{var}[\hat{y}]$	$\omega \leq c$
-800	68,5	0,332	0,172	0,078	0,318	10,656	0,181	0,452	0,000
-800	69	0,330	0,173	0,078	0,320	10,576	0,177	0,441	0,000
-800	70	0,324	0,174	0,078	0,324	10,429	0,171	0,424	0,000
-800	75	0,303	0,179	0,078	0,339	9,871	0,146	0,388	0,000
-800	79	0,291	0,183	0,078	0,349	9,566	0,131	0,384	0,000
-800	110	0,247	0,193	0,077	0,384	8,585	0,079	0,396	0,000
-800	160	0,227	0,198	0,073	0,402	8,101	0,055	0,385	0,000
-800	180	0,223	0,198	0,072	0,406	7,989	0,050	0,382	0,000
-800	220	0,218	0,200	0,070	0,412	7,817	0,043	0,380	0,000
-800	270	0,215	0,201	0,068	0,416	7,657	0,038	0,382	0,000
-800	350	0,213	0,202	0,064	0,421	7,469	0,032	0,392	0,000
-800	600	0,210	0,204	0,058	0,428	7,123	0,022	0,426	0,000
-800	900	0,209	0,206	0,054	0,431	6,905	0,017	0,451	0,000

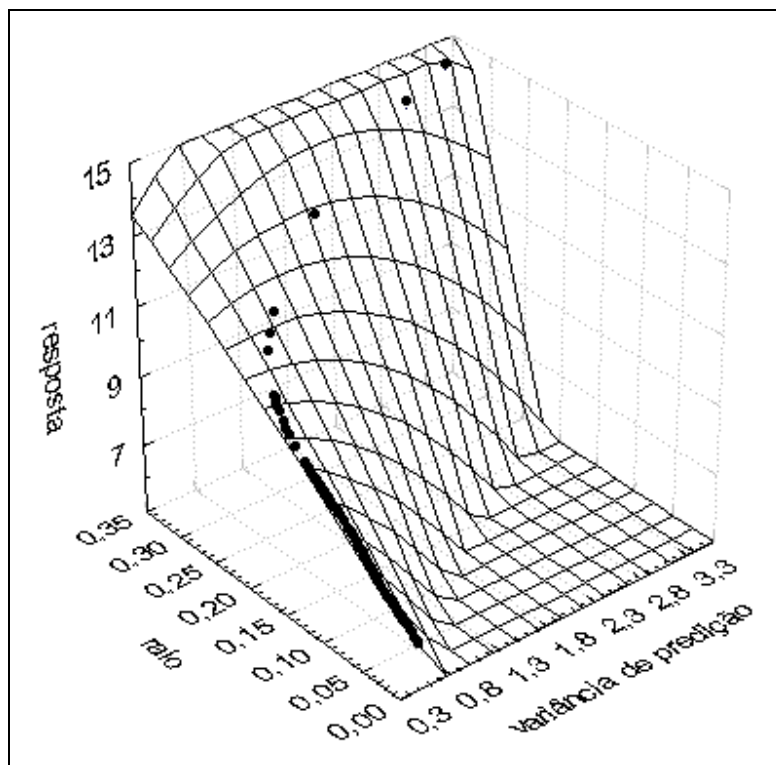


Figura 2 Comparativo entre raio versus resposta e variância de predição na análise da crista de misturas com variância de predição condicionada a $\left|v_{om} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}\right| \leq 0,001$

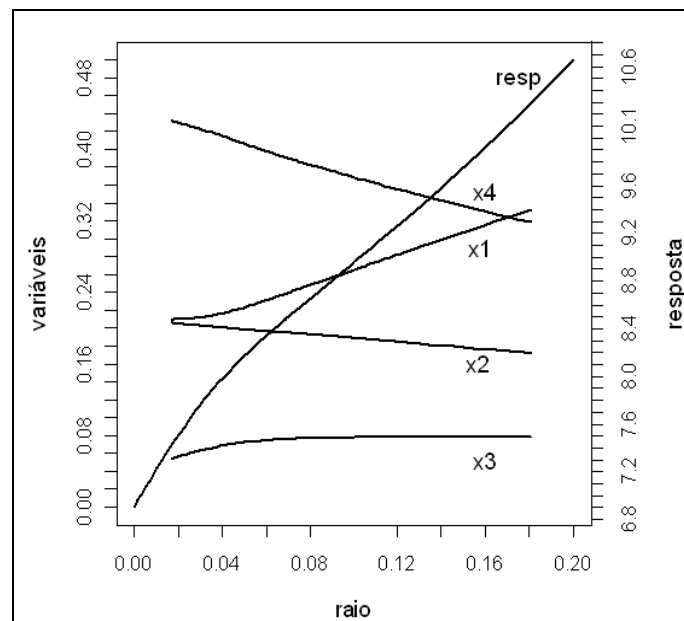


Figura 3 O trajeto descrito pelas coordenadas (x_1, x_2, x_3, x_4) quando se deslocam do foco $\mathbf{f} = (0,21; 0,21; 0,04; 0,44)$ para o ponto de resposta máxima, com $k = -800$

3.2 Análise da crista em mistura aplicada no conjunto de dados extraído do artigo de Kurotori (1966)

3.2.1 Resultados da análise da crista aplicada em misturas analisado por Draper e Pukelsheim (2000)

Após ajustar o modelo de segunda ordem:

$$\hat{y} = -2,732x_1^2 - 3,340x_2^2 - 17,259x_3^2 + 3,249x_1x_2 + 14,694x_1x_3 + 28,813x_2x_3$$

foi desenvolvida a análise da crista para experimentos considerando as seguintes restrições $\mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2$ e $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, além de

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -2,732 & 1,624 & 7,347 \\ 1,624 & -3,340 & 14,406 \\ 7,347 & 14,406 & -17,259 \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$\mathbf{T}_2 = \begin{pmatrix} -0,071068 & 0,00 & 0,7071068 \\ 0,4082483 & -0,8164966 & 0,4082483 \end{pmatrix}$$

O interesse da análise da crista foi determinar trajetórias que conduziram ao alcance da resposta máxima predita. Logo foram considerados valores de λ superiores ao maior autovalor da matriz $\mathbf{T}_2 \mathbf{B} \mathbf{T}_2^T$ que são iguais a $-27,318$ e $-3,892$.

Na Tabela 6 estão apresentados alguns valores de λ que traçaram a trajetória do máximo predito a partir do centroides. É possível verificar que para $\lambda = 3$, a análise da crista apresentou como resposta máxima predita $\hat{y} = 3,024$, gerada pelos componentes da mistura com as seguintes proporções ($x_1 = 0,208$; $x_2 = 0,474$; $x_3 = 0,318$), a um raio $r = 0,607$ do centroides do espaço experimental dado por $(x_1 = \frac{1}{3}; x_2 = \frac{1}{3}; x_3 = \frac{1}{3})$ e a variância de predição ($\text{var}[\hat{y}]/\sigma^2$) com magnitude igual a 61,463.

Tabela 6 Resultados obtidos a partir da análise da crista proposta por Draper e Pukelsheim (2000) para experimentos de misturas

λ	x_1	x_2	x_3	$\hat{y}$	$\text{var}[\hat{y}]/\sigma^2$	r
3	0,208	0,474	0,318	3,024	61,463	0,607
4	0,225	0,459	0,316	2,996	59,031	0,601
5	0,239	0,447	0,314	2,972	57,267	0,596
6	0,249	0,437	0,314	2,950	55,943	0,593
7	0,258	0,429	0,313	2,931	54,924	0,590
8	0,265	0,423	0,313	2,915	54,129	0,589
9	0,271	0,417	0,312	2,900	53,501	0,587
10	0,276	0,412	0,312	2,886	53,001	0,586
11	0,280	0,408	0,312	2,874	52,600	0,585
12	0,284	0,404	0,312	2,864	52,278	0,584
13	0,287	0,400	0,312	2,854	52,019	0,583
∞	0,333	0,333	0,333	2,605	56,469	0,577

3.2.2 Análise da crista para experimentos de misturas com restrição na variância de predição aplicada nos dados do artigo de Kurotori (1966)

As variáveis da mistura, consideradas nesta subseção, têm grau de multicolinearidade igual a $\kappa = 57172,84$, o que implica em relação multicolinear severa entre as variáveis.

Em busca de alternativa para superar a variância inflacionada dos valores $\hat{y}$, executou-se o desenvolvimento da análise da crista implementada para superfície de resposta quadrática em experimentos de

misturas com restrição na variância de predição. Os cálculos dos elementos da desigualdade $\left| v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} \right| \leq c$, denotaram os seguintes resultados:

$$v_{0m} = 0, \quad \boldsymbol{\tau}_m = (-0,27528; 0,00000; 0,275283)^T \text{ e}$$

$$\boldsymbol{\Omega}_m = \begin{pmatrix} 0,00 & 0,32566 & -0,32566 \\ 0,32566 & 0,00 & 0,00 \\ -0,32566 & 0,00 & 0,00 \end{pmatrix} \text{ e } c = 0,055.$$

Para efeito de comparação entre a metodologia existente e a proposta, apresentaram-se na Tabela 7, resultados que não violaram nenhuma das restrições impostas no experimento e na metodologia aplicada da análise da crista em questão.

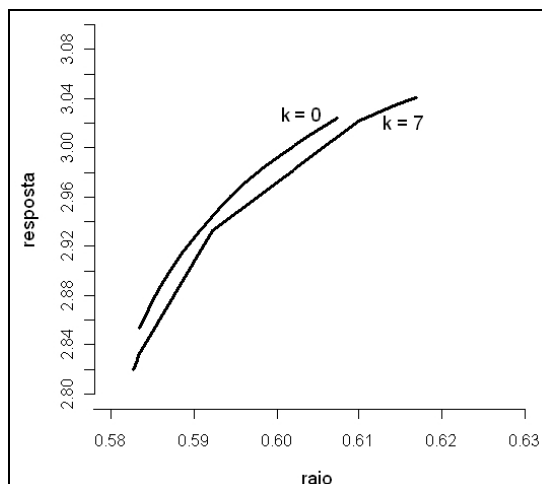
A razão de se optar pela exibição na Tabela 7 de apenas resultados gerados pelo multiplicador de Lagrange $k = 7$, é justificada ao se observar Figura 4 (a). Após várias tentativas de valores atribuídos a k , verificou-se que quando $k = 7$, a direção definida por esse valor a partir do centroides da mistura, conduz a valores de respostas preditas superiores, comparando-se com os resultados dos demais valores testados, tais como ($k = -1, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), que estão representados pela cor cinza na Figura 4 (b).

Tabela 7 Resultados na análise da crista para experimentos de misturas com variância de predição condicionada à restrição $\left| \mathbf{v}_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} \right| \leq c = 0,055$, conforme proposto neste trabalho

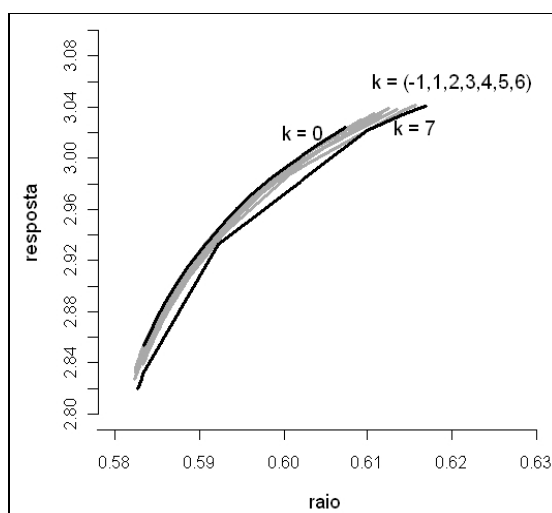
k	λ	x_1	x_2	x_3	$\hat{y}$	$\text{var}[\hat{y}]/\sigma^2$	r	$\omega \leq c$
7	-1,455	0,200	0,496	0,304	3,037	59,702	0,615	0,054
7	-1,450	0,201	0,495	0,304	3,035	59,520	0,615	0,053
7	-1,400	0,212	0,485	0,302	3,021	57,878	0,610	0,050
7	-1,000	0,264	0,440	0,297	2,933	50,753	0,592	0,034
7	0,000	0,305	0,401	0,293	2,831	45,650	0,583	0,018
7	0,010	0,306	0,401	0,293	2,830	45,627	0,583	0,018
7	0,040	0,306	0,400	0,293	2,829	45,561	0,583	0,018
7	0,060	0,307	0,400	0,293	2,827	45,518	0,583	0,018

Convém lembrar que quando $k = 0$, tem-se a análise da crista para misturas já existente na literatura, desenvolvida por Draper e Pukelsheim (2000), na qual a variância de predição não está condicionada à restrição $\left| \mathbf{v}_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} \right| \leq c$, é o caso dos resultados dispostos na Tabela 6.

A matriz $\mathbf{T}_2(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{T}_2^T$, para $k = 7$, produziu os autovalores $-29,121689$ e $-2,088627$. Para obtenção da trajetória de maximização da crista foram considerados valores para λ que satisfizeram a desigualdade definida por $-2,088627 \leq \lambda \leq \infty$.



(a)



(b)

Figura 4 Análise da crista para misturas com restrição na variância de predição. (a) Comparação dos resultados para $k = 0$ e $k = 7$. (b) Resultados de $k = 0$ e $k = 7$ comparados com de outros valores

Das Tabelas 6 e 7 é possível verificar que a restrição produzida pela expressão $\left| \mathbf{v}_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x} \right| \leq c$ reduziu a variância de predição, melhorando a precisão da resposta predita $\hat{y}$. Enquanto a análise da crista de misturas sem a variância de predição condicionada à restrição, forneceu valor máximo $\hat{y} = 3,024$, com $\text{var}[\hat{y}]/\sigma^2 = 61,463$, a um raio $r = 0,607$ do centroides, a análise da crista com a modificação proposta, por sua vez, produziu uma resposta máxima $\hat{y} = 3,037$, acompanhada de variância $\text{var}[\hat{y}]/\sigma^2 = 59,702$, a uma distância $r = 0,615$ do centroides.

Na Figura 5 fica visivelmente evidenciado que todos os resultados $\hat{y}$ apresentados na Tabela 7 mantêm a vantagem de possuírem a variância de predição sempre inferior quando confrontadas com a magnitude da $\text{var}[\hat{y}]/\sigma^2$ das respostas preditas dispostas na Tabela 6.

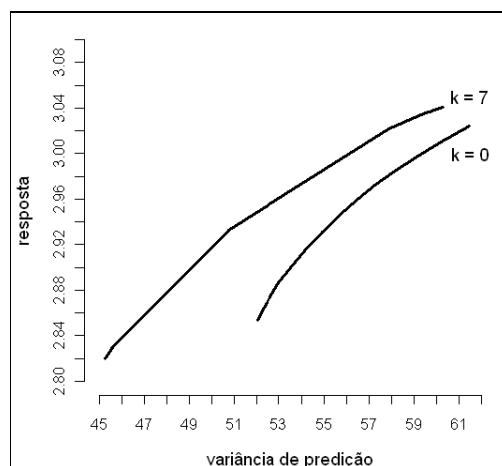


Figura 5 Comparativo entre o dimensionamento da variância de predição na análise da crista para misturas com $k = 7$ ($\text{var}[\hat{y}(\mathbf{x})]/\sigma^2$ restrita) e $k = 0$ (livre de restrição)

3.3 Análise da crista para misturas com restrição na variância de predição aplicada aos dados obtidos na extração da polpa de pequi

3.3.1 Análise da crista para experimentos de misturas

Pelo método dos quadrados mínimos, o modelo quadrático de Scheffé

$$\hat{y} = 59,777x_1 + 60,674x_2 + 39,396x_3 - 75,322x_1x_2 + 55,157x_1x_3 + 61,617x_2x_3$$

foi ajustado para o conjunto de dados descritos na Tabela 3.

Após o ajuste do modelo, a aplicação da análise da crista para misturas considerou os seguintes resultados:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0,000 & -37,661 & 27,578 \\ -37,661 & 0,000 & 30,808 \\ 27,578 & 30,808 & 0,000 \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$\mathbf{T}_2 = \begin{pmatrix} -0,071068 & 0,00 & 0,7071068 \\ 0,4082483 & -0,8164966 & 0,4082483 \end{pmatrix},$$

cujos autovalores da matriz $\mathbf{T}_2 \mathbf{B} \mathbf{T}_2^T$ são dados por $-51,518$ e $37,700$.

Para obtenção do caminho que direciona para a crista máxima, os valores atribuídos a λ satisfizeram a condição $37,700 \leq \lambda \leq \infty$, visando maximizar a resposta predita. Na Tabela 8 foram expostos os resultados gerados no decorrer da trajetória da crista. Observa-se que $\lambda = 41$ produziu a combinação dos componentes, que gerou a resposta máxima predita, com variância igual a, a uma distância do centroides $r = 0,7035$.

Tabela 8 Trajetória da crista para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando o modelo de segunda ordem de Scheffé

λ	x_1	x_2	x_3	$\hat{y}$	$\text{var}[\hat{y}]$	r
∞	0,333	0,332	0,334	58,064	0,050	0,577
1000	0,329	0,330	0,341	58,065	0,050	0,577
100	0,294	0,321	0,386	58,981	0,046	0,581
48	0,206	0,379	0,415	60,182	0,038	0,599
47	0,196	0,388	0,416	60,357	0,037	0,602
46	0,184	0,399	0,417	60,592	0,037	0,606
45	0,168	0,414	0,418	60,918	0,037	0,612
44	0,148	0,433	0,419	61,396	0,036	0,620
43	0,120	0,459	0,421	62,148	0,036	0,634
42	0,0795	0,4977	0,4228	63,444	0,040	0,6578
41	0,0145	0,5602	0,4253	66,0196	0,055	0,7035
40	-0,1066	0,6775	0,4290	72,4739	0,134	0,8090

3.3.2 Aplicação da análise da crista para experimentos de misturas com restrição na variância

Com o objetivo de verificar o grau de multicolinearidade das variáveis no experimento, calculou-se o quociente entre os autovalores máximo e mínimo da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$,

$$\kappa = \frac{e_{\max}}{e_{\min}} = \frac{14,34167}{0,2556115} = 56,10729,$$

que indicou a não existência de problema sério de multicolinearidade entre x_1 , x_2 e x_3 . Esse resultado já era esperado, pela razão de os componentes da mistura não estarem limitados inferiores e/ou superiormente.

A execução da análise da crista considerando as restrições $\mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2$, $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ e $|v_{0m} + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{x}^T \boldsymbol{\Omega}_m \mathbf{x}| \leq c$ foi realizada a partir das seguintes informações fornecidas pelos cálculos:

$$v_{0m} = 0, \quad \boldsymbol{\tau}_m = (-0,09070901 \quad -0,09070901 \quad -0,08816452),$$

$$\boldsymbol{\Omega}_m = \begin{pmatrix} 0,00 & 0,2959150 & 0,2796221 \\ 0,2959150 & 0,00 & 0,2796221 \\ 0,2796221 & 0,2796221 & 0,00 \end{pmatrix} \text{ e } c = 0,091.$$

Vários valores foram atribuídos ao elemento k da matriz $\mathbf{T}_2(\mathbf{B} - k\boldsymbol{\Omega})\mathbf{T}_2^T$, no entanto não foi identificado nenhum valor que se destacasse dentre os demais na elucidação dos resultados. A Tabela 9 foi construída a partir da seleção de alguns resultados que mostram a equivalência dos resultados da técnica estatística aplicada na redução da variância de predição das respostas obtidas para as misturas dos solventes quando confrontados com a resposta ótima da Tabela 8.

Tabela 9 Caminho da crista para obtenção da resposta máxima do percentual de óleo extraído da polpa de pequi considerando a análise da crista para misturas com restrição na variância de predição

k	λ	x_1	x_2	x_3	$\hat{y}$	r	$\text{var}[\hat{y}]$	$\omega \leq c$
1	45	0,163	0,419	0,418	61,040	0,614	0,036	0,087
1	43	0,110	0,469	0,421	62,455	0,640	0,037	0,077
3	48	0,197	0,387	0,416	60,335	0,601	0,037	0,091
3	45	0,151	0,430	0,419	61,332	0,619	0,036	0,085
3	43	0,085	0,492	0,423	63,256	0,654	0,039	0,072
20	50	0,150	0,431	0,419	61,352	0,620	0,036	0,085
20	48	0,083	0,494	0,423	63,310	0,655	0,039	0,071
20	47	0,021	0,554	0,425	65,729	0,698	0,053	0,054
300	130	0,030	0,543	0,427	65,323	0,691	0,050	0,057
800	280	0,124	0,450	0,427	62,027	0,632	0,036	0,080
-1	43	0,129	0,450	0,420	61,885	0,629	0,036	0,081
-1	42	0,093	0,484	0,422	62,975	0,649	0,038	0,074
-1	41	0,038	0,538	0,424	65,038	0,686	0,048	0,059
-3	45	0,182	0,401	0,417	60,622	0,606	0,036	0,090
-3	43	0,145	0,435	0,420	61,463	0,622	0,036	0,084
-3	42	0,116	0,462	0,421	62,257	0,636	0,036	0,079
-5	45	0,190	0,394	0,416	60,469	0,604	0,037	0,091
-5	43	0,159	0,423	0,419	61,141	0,616	0,036	0,086
-5	40	0,050	0,526	0,424	64,537	0,677	0,045	0,063
-100	12	0,058	0,519	0,423	64,243	0,672	0,043	0,065
-100	11	0,015	0,561	0,424	66,022	0,704	0,055	0,052
-1000	-254	0,085	0,503	0,411	63,298	0,656	0,039	0,071

Os resultados apresentados na Tabela 9 se justificam perante a condição numérica da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ denotada por κ , denominada grau de multicolinearidade. De acordo com os cálculos, κ é menor que 100, então

não há indícios de que a multicolinearidade afeta a variância dos valores preditos.

4 CONCLUSÃO

A metodologia proposta assumiu um papel importante na aplicação da análise da crista em superfície de resposta quando se trata de experimentos com misturas. Verificou-se que quando a mistura foi composta por variáveis que estavam limitadas inferior e superiormente, a maximização e a precisão das respostas preditas apresentaram superioridade na qualidade dos resultados obtidos.

A eficiência da metodologia também foi observada quando se aplicou a análise da crista modificada na mistura formada por variáveis que apresentaram apenas limite inferior, de um modo geral foi possível reduzir o valor da variância de predição.

Nas misturas cujas variáveis não tinham restrição inferior e superior, por apresentarem menor grau de multicolinearidade, os resultados fornecidos pela metodologia proposta se mostram equivalentes aos da análise da crista sem o acréscimo da restrição na variância de predição.

CONSTRUCTION OF A RIDGE TRAJECTORY IN MIXTURE EXPERIMENTS IN THE OBTENTION OF AN OPTIMAL WITH PREDICTION VARIANCE RESTRAINTS

ABSTRACT

With the objective of evaluating a methodology applied to ridge analysis in mixture experiments with linear restrictions, this article proposes to obtain the maximum or minimum value of the predicted response by means of the construction of a ridge trajectory under the prediction variance conditioned to a restriction. We considered three mixture experiments with inferior and/or superior restricted variables and non-restricted mixtures in the components. The obtained results were compared with results from methods available in literature. According to the multicollinearity degree of the variables present in each experiment, we may verify that the proposed methodology was efficient when providing the predicted response with value superior to the maximum obtained by the already existing methods and reduced prediction variance.

Keywords: Mixtures. Ridge analysis. Multicollinearity. Prediction variance. Optimization.

REFERÊNCIAS

ANIK, S. T.; SUKUMAR, L. Extreme vertexes design in formulation development: solubility of butoconazole nitrate in a multicomponent system. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Washington, v. 70, p. 897-900, 1981.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response surfaces, mixtures, and ridge analyses**. New Jersey: J. Wiley, 2007. 857 p.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. New York: J. Wiley, 2002. 649 p.

DRAPER, N. R.; PUKELSHEIM, F. Generalized ridge analysis under restrictions, with particular applications to mixture experiments problems. **Technometrics**, Washington, v. 44, n. 3, p. 250-259, 2002.

_____. Ridge analysis of mixture response surfaces. **Statistics & Probability Letters**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 131-140, 2000.

KHURI, A. I. **Advanced calculus with applications in statistics**. New Jersey: J. Wiley, 2003. 673 p. (Series in Probability and Statistics).

KHURI, A. I.; MYERS, R. H. Modified ridge analysis. **Technometrics**, Washington, v. 21, n. 4, p. 467-473, 1979.

KUROTORI, I. S. Experiments with mixtures of components having lower bounds. **Industrial Quality Control**, Chicago, v. 22, p. 592-596, 1966.

MCLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices design of mixture experiments. **Technometrics**, Washington, v. 8, p. 447-456, 1966.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology**: process and product optimization using designed experiments. Ottawa: J. Wiley, 2002. 798 p.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology**: process and product optimization using designed experiments. New Jersey: J. Wiley, 2009. 680 p.

PIEPEL, G. F. Measuring component effects in constrained mixture experiments. **Technometrics**, Washington, v. 24, n. 1, p. 29-39, 1982.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: a language and environment for statistical computing. Vienna, 2010. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Khuri (2003) apresenta os seguintes teoremas:

Teorema 1 (Teorema da decomposição espectral)

Seja $\mathbf{A}$ uma matriz simétrica de ordem $n \times n$. Existe uma matriz ortogonal $\mathbf{P}$ tal que $\mathbf{A} = \mathbf{P}\mathbf{\Lambda}\mathbf{P}'$, onde $\mathbf{\Lambda} = \text{Diag}(e_1, e_2, \dots, e_n)$ é uma matriz diagonal cujos elementos da diagonal são os autovalores de $\mathbf{A}$. As colunas de $\mathbf{P}$ são os autovetores ortonormais de $\mathbf{A}$.

Se $\mathbf{P}$ é particionada como $\mathbf{P} = [\mathbf{p}_1 : \mathbf{p}_2 : \dots : \mathbf{p}_n]$, onde $\mathbf{p}_i$ é um autovetor de $\mathbf{A}$ com autovalor e_i ($i=1, 2, \dots, n$), então $\mathbf{A}$ pode ser escrita como

$$\mathbf{A} = \sum_{i=1}^n e_i \mathbf{p}_i \mathbf{p}_i'.$$

Seja $\mathbf{A}$ uma matriz simétrica de ordem $n \times n$. O i -ésimo autovalor de $\mathbf{A}$ é representado por $e_i(\mathbf{A})$, $i=1, 2, \dots, n$. O menor e maior autovalor de $\mathbf{A}$ são denotados por $e_{\min}(\mathbf{A})$ e $e_{\max}(\mathbf{A})$, respectivamente.

Teorema 2

$$e_{\min}(\mathbf{A}) \leq \frac{\mathbf{x}'\mathbf{A}\mathbf{x}}{\mathbf{x}'\mathbf{x}} \leq e_{\max}(\mathbf{A}).$$

A prova segue diretamente do teorema da decomposição espectral.

A razão $\mathbf{x}'\mathbf{A}\mathbf{x} / \mathbf{x}'\mathbf{x}$ é chamada de quociente de Rayleigh de $\mathbf{A}$. Os limites inferior e superior no Teorema 2 podem ser alcançados ao escolher $\mathbf{x}$ para ser um autovetor associado com $e_{\min}(\mathbf{A})$ e $e_{\max}(\mathbf{A})$, respectivamente. Assim, o Teorema 2 implica que

$$\inf_{\mathbf{x} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{\mathbf{x}'\mathbf{A}\mathbf{x}}{\mathbf{x}'\mathbf{x}} \right] = e_{\min}(\mathbf{A}),$$

$$\sup_{\mathbf{x} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{\mathbf{x}'\mathbf{A}\mathbf{x}}{\mathbf{x}'\mathbf{x}} \right] = e_{\max}(\mathbf{A}).$$

APÊNDICE B – SCRIPT DESENVOLVIDO NO PROGRAMA R STATISTIC

```
rm(list=ls(all=TRUE))

library(MASS)

dados=read.table("anik.txt",h=T)

attach(dados)

mnd=function(avecor,mi)
{
  ### separação do efeitos lineares e quadraticos ###

  tal=avecor[1:4]
  v2quad=avecor[5:9]/2
  v2quad=as.matrix(v2quad)

  ##### Montagem da matriz V #####

  V=matrix(0,4,4)
  V[1,2]=v2quad[1,1]
  V[2,1]=V[1,2]

  V[1,3]=v2quad[2,1]
  V[3,1]=V[1,3]

  V[1,4]=v2quad[3,1]
  V[4,1]=V[1,4]

  V[2,3]=v2quad[4,1]
  V[3,2]=V[2,3]

  V[3,4]=v2quad[5,1]
  V[4,3]=V[3,4]
```

```
# ##### Montagem da matriz T #####
```

```
T <- matrix(c(-3/sqrt(20),1/2,-1/sqrt(20),-1/sqrt(20),-
1/2,3/sqrt(20),1/sqrt(20),-1/2,-3/sqrt(20),3/sqrt(20),1/2,1/sqrt(20)), nrow = 3,
ncol=4)
```

```
T
```

```
# ##### Montagem da matriz B #####
```

```
B=matrix(0,4,4)
B[1,2]=beta[5,1]/2
B[2,1]=B[1,2]
```

```
B[1,3]=beta[6,1]/2
B[3,1]=B[1,3]
```

```
B[1,4]=beta[7,1]/2
B[4,1]=B[1,4]
```

```
B[2,3]=beta[8,1]/2
B[3,2]=B[2,3]
```

```
B[3,4]=beta[9,1]/2
B[4,3]=B[3,4]
```

```
# ##### Matriz das variaveis transformadas #####
```

```
mvt=T%*%(B-(mi*V))%*%t(T)
avv=eigen(T%*%(B-(mi*V))%*%t(T))
```

```
#mvt=T%*%B%*%t(T)
#avv=eigen(T%*%B%*%t(T))
```

```
return(list(rmvt=mvt,rB=B,rV=V,rT=T,rtal=ta1,ravv=avv))
```

```
}
```

```
theta=function(V,lam,B,mi,b,ta1,f)
```

```

{

tal=matrix(c(-0.0003921851,-0.0024082918,-
0.4266900436,0.0004332096),nrow=4,ncol=1)

b=matrix(c(49.716103,8.413601,29.947930,4.336470),nrow=4,ncol=1)

A=matrix(c(1/2,1/2,1/2,1/2),nrow=1,ncol=4)

id=diag(c(1,1,1,1))

f=matrix(c(0.21,0.21,0.04,0.44),nrow=4,ncol=1)

}

X=as.matrix(dados[,1:4])
x1=X[,1]
x2=X[,2]
x3=X[,3]
x4=X[,4]

x12=X[,1]*X[,2]
x13=X[,1]*X[,3]
x14=X[,1]*X[,4]
x23=X[,2]*X[,3]
x34=X[,3]*X[,4]

Xd=rbind(dados[1,1:4],dados[2,1:4],dados[3,1:4],dados[4,1:4],dados[5,1:4],
        dados[6,1:4],dados[7,1:4],dados[8,1:4],dados[9,1:4],dados[10,1:4],
        dados[11,1:4],dados[12,1:4],dados[13,1:4],dados[14,1:4])

X=cbind(x1,x2,x3,x4,x12,x13,x14,x23,x34)
Y=as.matrix(dados[,5])

beta=solve(t(X)%*%X)%*%t(X)%*%Y

b=beta[1:4,1]

av=eigen(t(X)%*%X)
minav=av$values[9]
avec=av$vectors[,9]

```

```

mi=-800
lam=1

A=matrix(c(1/2,1/2,1/2,1/2),nrow=1,ncol=4)

res_mi=mnd(avecort,mi)

res_theta=theta(res_mi$B,res_mi$V,lam,b,f,res_mi$rtal)

#res_mi$B

B=res_mi$B

#res_mi$V

V=res_mi$V

#Xd

#X

id=diag(c(1,1,1,1))

f=matrix(c(0.21,0.21,0.04,0.44),nrow=4,ncol=1)

#b

b=as.matrix(b)

B-(mi*V)

B-(mi*V)-lam*id

auxinv=solve((B-(mi*V))-(lam*id))

#A

A%%(auxinv)%%t(A)

aux1= solve(A%%(auxinv)%%t(A))

```

```

#res_mi$rtal

tal=res_mi$rtal

tal=as.matrix(tal)

aux2=A %*% (auxinv) %*% (b+2*lam*f-mi*t(t(tal)))

theta=aux1 %*% (aux2+2*0.45)

aux_est=(t(A) %*% theta) - b -2*lam*f+mi*tal

Xest=0.5*((auxinv) %*% (aux_est))

res_var_pred=seq(1,ncol(av$vectors))
for (a in 1:ncol(av$vectors))
{

  indvet=av$vectors[,a]
  indval=av$values[a]
  indval=as.matrix(av$values)
  indvet=as.matrix(av$vectors)

  v2quad=indvet[5:9]/2
  v2quad=as.matrix(v2quad)

##### Montagem da matriz V #####

tal=avecor[1:4]
v2quad=avecor[5:9]/2
v2quad=as.matrix(v2quad)

V=matrix(0,4,4)
V[1,2]=v2quad[1,1]
V[2,1]=V[1,2]

V[1,3]=v2quad[2,1]
V[3,1]=V[1,3]

```

```
V[1,4]=v2quad[3,1]
V[4,1]=V[1,4]
```

```
V[2,3]=v2quad[4,1]
V[3,2]=V[2,3]
```

```
V[3,4]=v2quad[5,1]
V[4,3]=V[3,4]
```

```
##num_var=((t(Xest) %*% indvet[1:4,a]+
t(Xest)%*%(mat_V)%*% Xest)^2)/indval[1:9]
```

```
##res_var_pred[,a]=num_var
}
```

```
##### Variância de Predição #####
```

```
indvet[1:4,1]
as.matrix(indvet[1:4,1])
```

```
indvet[1:4,2]
as.matrix(indvet[1:4,2])
```

```
indvet[1:4,3]
as.matrix(indvet[1:4,3])
```

```
indvet[1:4,4]
as.matrix(indvet[1:4,4])
```

```
indvet[1:4,5]
as.matrix(indvet[1:4,5])
```

```
indvet[1:4,6]
as.matrix(indvet[1:4,6])
```

```
indvet[1:4,7]
as.matrix(indvet[1:4,7])
```

```
indvet[1:4,8]
as.matrix(indvet[1:4,8])
```

```
indvet[1:4,9]
as.matrix(indvet[1:4,9])
```

```
V1=matrix(0,4,4)
V1[1,2]=indvet[5,1]/2
V1[2,1]=V1[1,2]
```

```
V1[1,3]=indvet[6,1]/2
V1[3,1]=V1[1,3]
```

```
V1[1,4]=indvet[7,1]/2
V1[4,1]=V1[1,4]
```

```
V1[2,3]=indvet[8,1]/2
V1[3,2]=V1[2,3]
```

```
V1[3,4]=indvet[9,1]/2
V1[4,3]=V1[3,4]
```

```
v2quad=indvet[5:9,2]/2
```

```
V2=matrix(0,4,4)
V2[1,2]=indvet[5,2]/2
V2[2,1]=V2[1,2]
```

```
V2[1,3]=indvet[6,2]/2
V2[3,1]=V2[1,3]
```

```
V2[1,4]=indvet[7,2]/2
V2[4,1]=V2[1,4]
```

```
V2[2,3]=indvet[8,2]/2
V2[3,2]=V2[2,3]
```

```
V2[3,4]=indvet[9,2]/2
V2[4,3]=V2[3,4]
```

```
v2quad=indvet[5:9,3]/2
```

```
V3=matrix(0,4,4)
V3[1,2]=indvet[5,3]/2
V3[2,1]=V3[1,2]
```


V3[1,3]=indvet[6,3]/2
V3[3,1]=V3[1,3]

V3[1,4]=indvet[7,3]/2
V3[4,1]=V3[1,4]

V3[2,3]=indvet[8,3]/2
V3[3,2]=V3[2,3]

V3[3,4]=indvet[9,3]/2
V3[4,3]=V3[3,4]

v2quad=indvet[5:9,4]/2

V4=matrix(0,4,4)
V4[1,2]=indvet[5,4]/2
V4[2,1]=V4[1,2]

V4[1,3]=indvet[6,4]/2
V4[3,1]=V4[1,3]

V4[1,4]=indvet[7,4]/2
V4[4,1]=V4[1,4]

V4[2,3]=indvet[8,4]/2
V4[3,2]=V4[2,3]

V4[3,4]=indvet[9,4]/2
V4[4,3]=V4[3,4]

v2quad=indvet[5:9,5]/2

V5=matrix(0,4,4)
V5[1,2]=indvet[5,5]/2
V5[2,1]=V5[1,2]

V5[1,3]=indvet[6,5]/2
V5[3,1]=V5[1,3]

V5[1,4]=indvet[7,5]/2

V5[4,1]=V5[1,4]

V5[2,3]=indvet[8,5]/2

V5[3,2]=V5[2,3]

V5[3,4]=indvet[9,5]/2

V5[4,3]=V5[3,4]

v2quad=indvet[5:9,6]/2

V6=matrix(0,4,4)

V6[1,2]=indvet[5,6]/2

V6[2,1]=V6[1,2]

V6[1,3]=indvet[6,6]/2

V6[3,1]=V6[1,3]

V6[1,4]=indvet[7,6]/2

V6[4,1]=V6[1,4]

V6[2,3]=indvet[8,6]/2

V6[3,2]=V6[2,3]

V6[3,4]=indvet[9,6]/2

V6[4,3]=V6[3,4]

v2quad=indvet[5:9,7]/2

V7=matrix(0,4,4)

V7[1,2]=indvet[5,7]/2

V7[2,1]=V7[1,2]

V7[1,3]=indvet[6,7]/2

V7[3,1]=V7[1,3]

V7[1,4]=indvet[7,7]/2

V7[4,1]=V7[1,4]

V7[2,3]=indvet[8,7]/2

V7[3,2]=V7[2,3]

V7[3,4]=indvet[9,7]/2

V7[4,3]=V7[3,4]

v2quad=indvet[5:9,8]/2

V8=matrix(0,4,4)

V8[1,2]=indvet[5,8]/2

V8[2,1]=V8[1,2]

V8[1,3]=indvet[6,8]/2

V8[3,1]=V8[1,3]

V8[1,4]=indvet[7,8]/2

V8[4,1]=V8[1,4]

V8[2,3]=indvet[8,8]/2

V8[3,2]=V8[2,3]

V8[3,4]=indvet[9,8]/2

V8[4,3]=V8[3,4]

v2quad=indvet[5:9,9]/2

V9=matrix(0,4,4)

V9[1,2]= indvet[5,9]/2

V9[2,1]=V9[1,2]

V9[1,3]=indvet[6,9]/2

V9[3,1]=V9[1,3]

V9[1,4]=indvet[7,9]/2

V9[4,1]=V9[1,4]

V9[2,3]=indvet[8,9]/2

V9[3,2]=V9[2,3]

V9[3,4]=indvet[9,9]/2

V9[4,3]=V9[3,4]

p1=((t(Xest)%**indvet[1:4,1]+t(Xest)%**V1%**Xest)^2)/indval[1,]

```

p2=((t(Xest)%**indvet[1:4,2]+t(Xest)%**V2%**Xest)^2)/indval[2,]
p3=((t(Xest)%**indvet[1:4,3]+t(Xest)%**V3%**Xest)^2)/indval[3,]
p4=((t(Xest)%**indvet[1:4,4]+t(Xest)%**V4%**Xest)^2)/indval[4,]
p5=((t(Xest)%**indvet[1:4,5]+t(Xest)%**V5%**Xest)^2)/indval[5,]
p6=((t(Xest)%**indvet[1:4,6]+t(Xest)%**V6%**Xest)^2)/indval[6,]
p7=((t(Xest)%**indvet[1:4,7]+t(Xest)%**V7%**Xest)^2)/indval[7,]
p8=((t(Xest)%**indvet[1:4,8]+t(Xest)%**V8%**Xest)^2)/indval[8,]
p9=((t(Xest)%**indvet[1:4,9]+t(Xest)%**V9%**Xest)^2)/indval[9,]
var_pred=sum(p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,p8,p9)
R2=t(Xest-f)%**%(Xest-f)
R=sqrt(R2)
G=t(Xest)%**%b + t(Xest)%**res_mi$rB%**Xest

#avecor[1:4,9]=as.matrix(avecor[1:4,9])
minavecor=as.matrix(indvet[1:4,9])
w=abs(t(Xest)%**minavecor+t(Xest)%**V9%**Xest)

#### Valor de q ####

indvet[1:4,1]=as.matrix(indvet[1:4,1])
indvet[1:4,2]=as.matrix(indvet[1:4,2])
indvet[1:4,3]=as.matrix(indvet[1:4,3])
indvet[1:4,4]=as.matrix(indvet[1:4,4])
indvet[1:4,5]=as.matrix(indvet[1:4,5])

```

```
indvet[1:4,6]=as.matrix(indvet[1:4,6])
```

```
indvet[1:4,7]=as.matrix(indvet[1:4,7])
```

```
indvet[1:4,8]= as.matrix(indvet[1:4,8])
```

```
indvet[1:4,9]=as.matrix(indvet[1:4,9])
```

```
L1=as.matrix(Xd[1,])
```

```
L2=as.matrix(Xd[2,])
```

```
L3=as.matrix(Xd[3,])
```

```
L4=as.matrix(Xd[4,])
```

```
L5=as.matrix(Xd[5,])
```

```
L6=as.matrix(Xd[6,])
```

```
L7=as.matrix(Xd[7,])
```

```
L8=as.matrix(Xd[8,])
```

```
L9=as.matrix(Xd[9,])
```

```
L10=as.matrix(Xd[10,])
```

```
L11=as.matrix(Xd[11,])
```

```
L12=as.matrix(Xd[12,])
```

```
L13=as.matrix(Xd[13,])
```

```
L14=as.matrix(Xd[14,])
```

```
q1=abs(L1%%indvet[1:4,9]+L1%%V9%%t(L1))
```

```
q2=abs(L2%%indvet[1:4,9]+L2%%V9%%t(L2))
```

```
q3=abs(L3%%indvet[1:4,9]+L3%%V9%%t(L3))
```

```
q4=abs(L4%%indvet[1:4,9]+L4%%V9%%t(L4))
```

```
q5=abs(L5%%indvet[1:4,9]+L5%%V9%%t(L5))
```

```
q6=abs(L6%%indvet[1:4,9]+L6%%V9%%t(L6))
```

```
q7=abs(L7%%indvet[1:4,9]+L7%%V9%%t(L7))
```

```
q8=abs(L8%%indvet[1:4,9]+L8%%V9%%t(L8))
```

```
q9=abs(L9%%indvet[1:4,9]+L9%%V9%%t(L9))
```

```
q10=abs(L10%%indvet[1:4,9]+L10%%V9%%t(L10))
```

```
q11=abs(L11%%indvet[1:4,9]+L11%%V9%%t(L11))
```

```
q12=abs(L12%%indvet[1:4,9]+L12%%V9%%t(L12))
```

```
q13=abs(L13%%indvet[1:4,9]+L13%%V9%%t(L13))
```

```
q14=abs(L14%%indvet[1:4,9]+L14%%V9%%t(L14))
```

```
q=max(q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9,q10,q11,q12,q13,q14)
```

res_mi\$ravv

mi

lam

theta

Xest

G

R

var_pred

q

w

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o estudo realizado para este trabalho, foi percebido que pouco se discute sobre análise da crista. Apesar de enormes vantagens sobre os mais convencionais procedimentos de superfície de resposta, quando mais de duas variáveis independentes estão presentes, a análise ridge tem recebido pouca atenção na literatura estatística.

A análise da crista apresenta vantagens como disponibilização de gráficos de superfície quadráticas hiperdimensionais, descrevendo o efeito de todos os fatores simultaneamente, possibilidade de otimização(neologismo) da superfície a qualquer distância de um foco considerado na região experimental, descrição de região ótima secundária, além de fornecer indícios sobre o ajuste do modelo.

A utilização do modelo Kronecker na análise de dados de misturas carece de mais discussão entre os pesquisadores da área, pouco se tem publicado sobre o assunto e poucas aplicações se encontra na literatura. Então dúvidas existem sobre as vantagens do modelo Kronecker sobre o Scheffé.

A proposta com este trabalho de realizar análise da crista em misturas inserindo restrição para variância de predição, tem um ponto importante que precisa ser mais explorado. Que informação pode ser útil na atribuição de valores do elemento k na matriz $\mathbf{T}(\mathbf{B} - k\mathbf{V})\mathbf{T}^T$? Em que intervalo numérico é mais provável estar o valor de k que direciona a para maximização ou minimização da resposta predita com variância de predição reduzida? Quais as implicações de estar atribuído valores a k aleatoriamente? Questões desse tipo motivam para a continuidade do trabalho, em busca de resposta para essas questões e outras que surgirão.