

Capítulo 5

Planejamento Seqüencial de Experimentos para Estimação de Parâmetros Precisos

No Capítulo 4 foram apresentados critérios de otimalidade e foi introduzido o conceito de planejamento seqüencial de experimentos. Neste capítulo, o planejamento seqüencial de experimentos será aplicado ao caso específico em que se pretende melhorar a precisão dos parâmetros estimados e, conseqüentemente, melhorar as predições obtidas com um modelo matemático em particular. Portanto, no presente capítulo se admite que o analista já desenvolveu um modelo para representar um problema experimental particular e que também conta com um conjunto inicial de estimativas para os parâmetros do modelo. Isso em nada restringe a generalidade do estudo aqui proposto, pois está implicitamente admitido que o experimentador já passou pelas fases anteriores de planejamento e experimentação, como discutido no Capítulos 1 a 4.

Nos Capítulos 2 e 3 foram apresentados alguns métodos de planejamento de experimentos, embora todas as técnicas discutidas tenham sido direcionadas para o estudo de modelos com estruturas matemáticas pré-estabelecidas, como no caso dos modelos lineares nos parâmetros descritos pelas Equações (2.9), (2.29) e (2.37). Por causa da linearidade, a matriz de covariância dos parâmetros depende apenas das condições experimentais escolhidas (Equação 2.39); ou seja, dos valores estabelecidos para as variáveis independentes. Assim, a escolha adequada dos valores das variáveis independentes, por meio de planos fatoriais e meio-fatoriais, permitiu obter parâmetros não correlacionados e com a menor incerteza possível.

É importante enfatizar, no entanto, que a maioria absoluta dos modelos matemáticos usados para descrever o comportamento de processos e/ou experimentos típicos das áreas de engenharia não se enquadra na categoria dos modelos considerados nos Capítulos 2 e 3. Modelos lineares nos parâmetros são usualmente utilizados apenas para a análise empírica de experimentos, para desenvolvimento de aplicações simples que não exigem grau de precisão muito elevado do modelo ou como uma primeira ferramenta de modelagem do processo. Um exemplo claro dessa afirmação é o conhecido efeito causado pela temperatura sobre a velocidade de uma reação química, expressa de acordo com a equação de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{R T}\right) \quad (5.1)$$

onde a constante de velocidade específica K é uma função exponencial do inverso da temperatura. Deve ser observado que a equação de Arrhenius possui dois parâmetros, K_0 e ΔE , que apresentam uma relação não linear com a resposta do modelo; portanto, o bem-conhecido

modelo de Arrhenius, usado em uma grande variedade de aplicações da Engenharia Química, não é linear nos parâmetros. Dessa forma, as técnicas apresentadas nos Capítulos 2 e 3 não permitem a estimação precisa e independente dos parâmetros do modelo de Arrhenius. Usando a nomenclatura proposta no Capítulo 2, o plano experimental fatorial não é ortogonal quando o modelo de Arrhenius é considerado (veja Exemplo 5.1).

Um ponto muito importante a ser considerado é que a matriz de covariância dos parâmetros depende, além dos valores das condições experimentais, também dos valores dos parâmetros, quando modelos não-lineares nos parâmetros são utilizados. Assim, não é possível definir *a priori* quais são as condições ótimas de experimentação, pois no início do planejamento os valores dos parâmetros ainda não são conhecidos (veja Exemplo 5.1). Uma alternativa possível é considerar estimativas iniciais para os parâmetros (sempre com certo grau de arbitrariedade, como a partir de uma análise de valores utilizados em problemas similares na literatura) e realizar o planejamento. A qualidade dos resultados obtidos certamente estará sujeita à proximidade entre os valores arbitrados inicialmente e os valores reais e desconhecidos dos parâmetros. Uma segunda alternativa possível consiste na realização de um conjunto inicial de experimentos, utilizando, por exemplo, um plano meio-fatorial mínimo de experimentos (como discutido no Capítulo 3) que permita a estimação preliminar e não ótima dos parâmetros do modelo. Se o conjunto inicial de experimentos for pequeno, a exatidão e a precisão dos parâmetros obtidos certamente não serão muito boas, mas serão possivelmente melhores que os valores arbitrados a partir de uma análise de dados publicados na literatura (a não ser que já se tenha um bom conhecimento prévio sobre o sistema em estudo). A partir das estimativas paramétricas disponíveis, os novos experimentos podem então ser planejados de forma seqüencial, usando os critérios específicos de planejamento de experimentos discutidos a seguir.

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma esquemático usado para representar o procedimento de planejamento seqüencial de experimentos que visa à obtenção de parâmetros precisos. A Figura 5.1 mostra que a técnica de planejamento de experimentos está intimamente ligada ao procedimento de estimação de parâmetros, já que só é possível obter as estimativas paramétricas e avaliar a qualidade dos parâmetros estimados após a etapa de estimação. O procedimento proposto possui dois critérios específicos de parada. O primeiro **critério de parada**, relativo ao sucesso do procedimento, ocorre quando a precisão dos parâmetros alcança o valor desejado. Caso a precisão obtida não seja satisfatória, um ou mais experimentos adicionais devem ser planejados, de acordo com algum **critério de planejamento**. O segundo critério de parada, relativo à impossibilidade de alcançar a precisão desejada, é usado para interromper a atividade de planejamento quando se verifica que não será possível obter a precisão desejada. Nesse caso, o procedimento deve ser interrompido e os objetivos perseguidos devem ser reavaliados. Por exemplo, pode-se expandir a região viável de experimentação, para incluir pontos experimentais mais adequados à estimação; aperfeiçoar a precisão das medidas experimentais, de forma a possibilitar a diminuição dos erros paramétricos; ou simplesmente relaxar a qualidade perseguida, aceitando-se incertezas paramétricas maiores que as inicialmente imaginadas. Caso seja possível diminuir os erros paramétricos na forma pretendida, um novo ou alguns novos experimentos devem ser realizados e incorporados ao conjunto de experimentos já realizados, repetindo-se o ciclo de planejamento experimental.

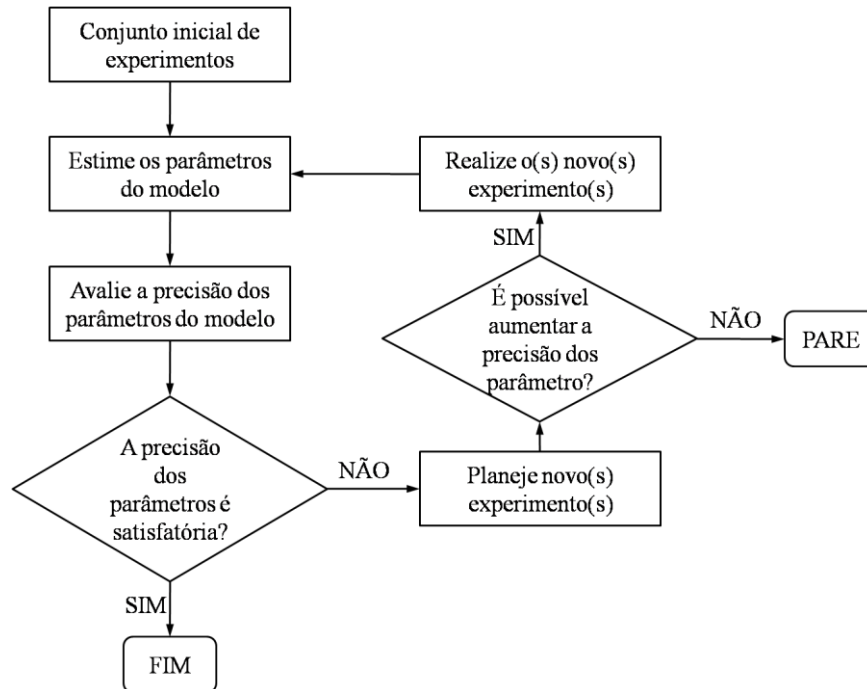


Figura 5.1: Fluxograma esquemático de um planejamento sequencial de experimentos para aumentar a precisão dos parâmetros de um modelo.

A idéia central deste Capítulo é apresentar a técnica de planejamento sequencial de experimentos para a estimação de parâmetros precisos, considerando-se a existência de um conjunto inicial de experimentos que possibilita a obtenção de boas estimativas iniciais dos valores dos parâmetros. Os experimentos devem ser planejados para minimizar os erros paramétricos, levando simultaneamente à estimação de parâmetros precisos e à predição mais acurada dos modelos.

5.1 – A Matriz de Covariância dos Parâmetros

Conforme amplamente discutido no Volume I desta série de publicações, o procedimento de estimação de parâmetros se inicia com a definição da função objetivo, propõe a minimização desta função para a obtenção das estimativas dos parâmetros e é finalizado com a análise estatística dos resultados obtidos. Com relação aos parâmetros obtidos, uma medida da qualidade das estimativas é caracterizada pela matriz de covariância dos parâmetros. A diagonal principal da matriz de covariâncias apresenta as variâncias dos parâmetros, enquanto os demais elementos posicionados fora da diagonal principal representam as covariâncias entre pares de parâmetros. Na Seção 5.7 do Volume I desta série de publicações e no Capítulo 4 do presente volume foi mostrado que a matriz de covariância dos parâmetros pode ser usada para a construção da região de confiança dos parâmetros, conforme mostrado na equação abaixo:

$$(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}})^T \mathbf{V}_a^{-1} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) = c \quad (5.2)$$

onde c é uma constante que depende do nível de significância exigido (ver Seção 5.7 do Volume I desta série de publicações). A utilização da Equação (5.2) para a construção da região de confiança gera a uma hiper-elipse no espaço dos NP parâmetros.

O cálculo da matriz de covariâncias dos parâmetros depende diretamente da função objetivo usada para a estimação dos parâmetros. Considerando que os erros experimentais

seguem a distribuição normal, uma forma geral para o cálculo da matriz de covariâncias dos parâmetros é a definida na Equação (4.82) do Volume I desta série de publicações, que foi definida como:

$$\mathbf{V}_a = [\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}]^{-1} \tag{5.3}$$

onde \mathbf{V}_y é a matriz de covariâncias dos erros experimentais, que leva em consideração os erros de todas as variáveis dependentes em todos os experimentos realizados e \mathbf{B} é a matriz de sensibilidade (derivadas) das respostas do modelo em relação aos parâmetros. A matriz definida na Equação (5.3) é exata se o modelo é linear nos parâmetros, mas se o modelo é não linear, ela fornece apenas um resultado aproximado.

Considerando que os experimentos são realizados de forma independente, a matriz de covariâncias dos parâmetros pode ser calculada como:

$$\mathbf{V}_a = \left[\sum_{i=1}^{NE} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i \right]^{-1} \tag{5.4}$$

onde \mathbf{V}_{y_i} é a matriz de covariâncias dos erros experimentais apenas do experimento i .

Nos Capítulos 2 e 3 foi discutida e mostrada a estreita relação que existe entre o planejamento experimental e a matriz de covariâncias dos parâmetros, uma vez que as condições experimentais devem ser escolhidas de maneira a fazer com que os elementos não diagonais de \mathbf{V}_a sejam nulos, eliminando a correlação entre os parâmetros e gerando um planejamento ortogonal. Além disso, as condições experimentais também podem ser escolhidas de forma que os valores das variâncias dos parâmetros, presentes na diagonal principal de \mathbf{V}_a , sejam os menores possíveis, permitindo obter assim parâmetros precisos e não-correlacionados. Entretanto, isto só foi possível nos capítulos anteriores porque os modelos considerados tinham estruturas matemáticas pré-estabelecidas: modelos lineares nos parâmetros e formado por funções ímpares. Para o caso de modelos não-lineares, a definição das condições experimentais ótimas pode ser mais complicada, conforme ilustram os Exemplos 5.1 e 5.2.

Exemplo 5.1- Considere o modelo de uma reação irreversível $A \rightarrow B$, de primeira ordem, realizada em um reator batelada com volume constante. O modelo matemático que descreve como a fração não reagida do componente A (y) pode ser proposto na forma:

$$y = \exp\left(-t \exp\left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{T}\right)\right)$$

onde $\alpha_1 = \ln(k_0)$ e $\alpha_2 = \Delta E/R$ são os parâmetros do modelo que devem ser estimados.

Deve ser admitido que sejam realizados experimentos isotérmicos, mas em diferentes temperaturas T , variando-se a duração do experimento (diferentes tempos t). Admite-se ainda que os experimentos sejam independentes com distribuição normal, mas que o erro (variância) experimental de y possa variar com a condição experimental. O problema que deve ser resolvido é o de obtenção da matriz de covariâncias dos parâmetros.

Como foi admitido que os experimentos são realizados de forma independente, a matriz de covariâncias pode então ser calculada como

$$\mathbf{V}_a = \left[\sum_{i=1}^{NE} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{yi}^{-1} \mathbf{B}_i \right]^{-1}$$

Neste caso particular, em que o modelo tem somente uma resposta, a matriz de covariâncias dos parâmetros pode ser escrita como:

$$\mathbf{V}_a = \left[\sum_{i=1}^{NE} \frac{\mathbf{B}_i^T \mathbf{B}_i}{\sigma_i^2} \right]^{-1}$$

sendo \mathbf{B}_i a matriz das derivadas do modelo em relação aos parâmetros. Para o modelo proposto acima, a matriz de sensibilidades fica na forma:

$$\mathbf{B}_i^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial y}{\partial \alpha_1} \\ \frac{\partial y}{\partial \alpha_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(-t_i \exp \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{T_i} \right) \right) \exp \left(-t_i \exp \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{T_i} \right) \right) \\ \left(\frac{t_i}{T_i} \exp \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{T_i} \right) \right) \exp \left(-t_i \exp \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{T_i} \right) \right) \end{bmatrix}$$

ou de uma forma simplificada

$$\mathbf{B}_i^T = \begin{bmatrix} y_i \ln(y_i) \\ -\frac{y_i \ln(y_i)}{T_i} \end{bmatrix}$$

Deve ser observado que y_i é o valor predito pelo modelo na condição experimental i , que é função dos valores dos parâmetros. Substituindo a matriz \mathbf{B} na equação que define a matriz de covariâncias dos parâmetros, obtém-se:

$$\mathbf{V}_a = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i \ln(y_i))^2 & -\sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{(y_i \ln(y_i))^2}{T_i} \\ -\sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{(y_i \ln(y_i))^2}{T_i} & \sum_{i=1}^{NE} \frac{1}{\sigma_i^2} \left(\frac{y_i \ln(y_i)}{T_i} \right)^2 \end{bmatrix}^{-1}$$

Assim, para o modelo clássico de Arrhenius definido anteriormente, a matriz de covariâncias dos parâmetros depende dos valores dos próprios parâmetros. Resultado similar foi encontrado no Exemplo 4.26 do Volume I desta série de publicações. Portanto, como discutido anteriormente, não é possível estimar *a priori* a matriz de covariâncias paramétricas sem que se disponha de uma estimativa inicial dos parâmetros do modelo. Essa característica dos modelos não lineares é contraditória e impõe um desafio a mais para o experimentador, já que só é possível escolher as condições experimentais que permitem a minimização da matriz de covariâncias dos parâmetros se for possível estimar *a priori* os parâmetros do modelo.

Contudo, o objetivo principal do planejamento experimental é exatamente revelar os valores dos parâmetros do modelo. Portanto, exige-se como informação de alimentação do procedimento de planejamento um dado que deve ser a princípio obtido como resultado do próprio planejamento. Sendo assim, quanto maior a quantidade de informação disponível, melhor o desempenho do planejamento proposto.

Exemplo 5.2- Considerando agora um caso similar ao do Exemplo 5.1, mas admitindo-se que todos os experimentos são realizados na mesma temperatura, chega-se a:

$$y = \exp(-k t)$$

onde k é a constante cinética da reação, cujo valor pretende-se determinar. Admitindo novamente que os erros seguem a distribuição normal e que os experimentos são independentes, a matriz de covariâncias dos parâmetros pode ser escrita como

$$\mathbf{V}_a = \left[\sum_{i=1}^{NE} \frac{t_i^2 \exp(-2kt_i)}{\sigma_i^2} \right]^{-1}$$

Como o modelo tem somente um parâmetro, para aumentar a precisão paramétrica basta buscar as condições experimentais que maximizam o termo entre colchetes. Considerando que apenas um experimento deve ser feito, deve-se buscar o valor de t que maximiza a expressão

$$\frac{t_i^2 \exp(-2kt_i)}{\sigma_i^2}$$

Admitindo-se que os erros experimentais são constantes e não dependem do tempo de experimentação (o que pode ocorrer quando as incertezas experimentais estão concentradas na medida analítica, por exemplo), o valor de σ_i^2 não precisa ser considerado, pois é uma constante que multiplica a expressão. Para encontrar o valor ótimo de t , deriva-se a expressão e iguala-se a zero:

$$\frac{\partial}{\partial t} [t^2 \exp(-2kt)] = 0$$

$$2t \exp(-2kt) - 2kt^2 \exp(-2kt) = 0$$

Como o termo exponencial só é igual a zero quando t ou k são infinitos, soluções que não têm interesse prático, este termo pode ser eliminado da equação, resultando em:

$$t - kt^2 = 0$$

$$t(1 - kt) = 0$$

A equação anterior é igual a zero quando t é nulo, o que também não tem interesse prático, ou quando $t = 1/k$. Assim, o tempo ótimo para se fazer a medição experimental é aquele que resulta em um tempo de reação igual a $1/k$; ou seja, o tempo ótimo de medição depende do valor do parâmetro. Se o parâmetro é desconhecido, não é possível definir o tempo ótimo de experimentação. Este resultado ilustra mais uma vez o aumento da complexidade do planejamento de experimentos quando modelos não-lineares são considerados.

Os Exemplos 5.1 e 5.2 mostram de forma clara que não é possível obter soluções simples de planejamento de experimentos, como as obtidas durante a construção dos planos fatoriais e meio-fatoriais, quando os modelos são não lineares nos parâmetros. Nesses casos, as condições ótimas de experimentação dependem dos valores dos parâmetros, os quais podem não ser conhecidos *a priori*. Como discutido anteriormente, uma forma de resolver este problema é realizar um conjunto inicial de experimentos, com condições escolhidas de forma arbitrária (ou segundo um plano fatorial), e obter estimativas iniciais dos parâmetros a partir desses experimentos. Essas estimativas podem então ser usadas para o planejamento sequencial ótimo dos experimentos, dando continuidade ao estudo experimental. Esta é a idéia básica do planejamento sequencial de experimentos – a partir de um conjunto inicial de experimentos, novos experimentos são planejados até que se alcance o objetivo pretendido, como, por exemplo, fazer com que os erros paramétricos se encontrem dentro de um limite de tolerância aceitável. No entanto, antes de iniciar o planejamento sequencial propriamente dito, é conveniente introduzir um conceito muito importante, que é o de **matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros**, tema central da próxima seção.

5.2 – A Matriz de Covariâncias Posteriores dos Parâmetros

Após a realização de um conjunto inicial de experimentos e utilização deste conjunto de dados para a estimação de parâmetros do modelo pré-estabelecido que representa o processo ou o experimento, o pesquisador pode não estar satisfeito com os resultados obtidos. Em particular, o analista pode desejar o aperfeiçoamento da precisão dos parâmetros e das predições do modelo. Assim, o pesquisador deve planejar novos experimentos com o objetivo específico de melhorar a precisão do modelo (parâmetros e predições). Mas a questão fundamental está relacionada à definição das condições experimentais que permitem obter os melhores resultados; isto é, à definição das condições experimentais que permitam a obtenção dos parâmetros e predições mais precisas. Para isso, é necessário definir como as novas condições experimentais a serem realizadas afetam a precisão paramétrica, de forma que seja possível escolher as melhores condições dentro de uma certa região de experimentação. Uma forma de prever como a precisão dos parâmetros muda com a adição de novos experimentos ao conjunto de dados é definir a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros.

Para mostrar como a matriz de covariâncias posteriores pode ser calculada, considera-se a princípio a matriz de covariâncias dos parâmetros definida na Equação (5.4). Dividindo-se o conjunto de NE experimentos em dois grupos, é possível escrever:

$$\mathbf{V}_\alpha = \left[\sum_{i=1}^k \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i + \sum_{j=1+k}^{NE} \mathbf{B}_j^T \mathbf{V}_{y_j}^{-1} \mathbf{B}_j \right]^{-1} \quad (5.5)$$

Se o primeiro conjunto de k experimentos já foi realizado, então a primeira soma da Equação (5.5) corresponde ao inverso da matriz de covariâncias dos parâmetros baseada nos

experimentos já realizados, \mathbf{V}_a . A segunda soma corresponde aos efeitos previstos com a adição das novas condições experimentais, de maneira que a Equação (5.5) pode ser reescrita como:

$$\hat{\mathbf{V}}_a = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{yi}^{-1} \mathbf{B}_i + \mathbf{V}_a^{-1} \right]^{-1} \quad (5.6)$$

onde NA é o número de experimentos adicionais e $\hat{\mathbf{V}}_a$ é a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros. Na Equação (5.6), o símbolo $\hat{}$ indica que a matriz é obtida como uma estimativa da nova matriz a ser caracterizada após a realização dos novos experimentos, já que a Equação (5.6) é calculada com base apenas nos experimentos que já foram realizados. Observe que as novas condições experimentais são incorporadas na Equação (5.6) através da matriz \mathbf{B} . Além disso, esta matriz é dependente, no caso de modelos não lineares, dos valores dos parâmetros. Para isso, devem ser usados os valores dos parâmetros estimados com o conjunto de experimentos já realizados. Quando os novos experimentos forem adicionados de fato ao conjunto total de experimentos, os parâmetros deverão ser re-estimados e a nova matriz de covariâncias dos parâmetros deverá ser recalculada, não devendo ser igual à matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros devido às prováveis mudanças nos valores dos novos parâmetros estimados. Apesar disso, com o aumento do número de experimentos, espera-se que as estimativas dos parâmetros não mudem muito com a inclusão de novos experimentos, tornando a Equação (5.6) bastante confiável. De qualquer forma, deve-se ressaltar que a inclusão dos novos experimentos deve resultar na redução das incertezas paramétricas, mesmo que o efeito capturado pela Equação (5.6) não seja completamente representativo do resultado real final obtido, por conta do desconhecimento dos parâmetros reais do modelo.

Por conta da discussão anterior, a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros pode ser usada para a definição das novas condições de experimentação, com o objetivo de diminuir os erros paramétricos. Após a realização dos novos experimentos, re-estimação dos parâmetros e cálculo da nova matriz de covariâncias, o pesquisador pode optar por planejar experimentos adicionais, se a precisão paramétrica desejada ainda não tiver sido alcançada, ou por finalizar o procedimento, caso esteja satisfeito com a precisão alcançada ou tenha observado que não é possível atingir a precisão inicial estabelecida.

A matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros apresentada na Equação (5.6) pode ser modificada ou simplificada para aplicações específicas. Por exemplo, considere que os erros paramétricos baseados no conjunto atual de experimentos são muito grandes. Nesse caso, os elementos da matriz \mathbf{V}_a são muito grandes, de maneira que sua inversa apresenta valores muito pequenos e que podem ser desprezados. Assim, a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros pode ser calculada como:

$$\hat{\mathbf{V}}_a = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{yi}^{-1} \mathbf{B}_i \right]^{-1} \quad (5.7)$$

É interessante observar que, quando ainda não foram realizados experimentos, a matriz \mathbf{V}_a não é conhecida. Por outro lado, se não é conhecido o valor dos parâmetros, pode-se também dizer que as incertezas paramétricas são muito altas, de forma que a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros pode ser reduzida à Equação (5.7). Assim, a Equação (5.7) pode ser usada para o planejamento de um conjunto inicial de experimentos,

considerando-se o modelo não linear nos parâmetros. O problema, no entanto, é que a matriz \mathbf{B} depende dos valores dos parâmetros quando modelos não lineares nos parâmetros são usados, de maneira que não é possível calcular a matriz de covariâncias posteriores definida na Equação (5.7) sem que se tenha uma estimativa dos parâmetros do modelo. Como já discutido, uma alternativa possível é considerar valores para os parâmetros a partir da análise de problemas similares publicados na literatura. Uma outra estratégia possível é considerar diversos valores dos parâmetros em uma faixa paramétrica admissível, baseada em estudos prévios ou pressupostos teóricos, e calcular um valor médio para a matriz de covariâncias posteriores.

Considerando adicionalmente que a matriz de covariâncias dos erros experimentais é diagonal (isto é, que as medidas experimentais são independentes) e que os erros experimentais são constantes e iguais a σ^2 , a Equação (5.7) pode ser reescrita como:

$$\hat{\mathbf{V}}_a = \sigma^2 \left[\sum_{i=1}^{MA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{B}_i \right]^{-1} \quad (5.8)$$

Em muitos casos, quando não se tem conhecimento prévio sobre o comportamento do erro experimental, a utilização da Equação (5.8) pode ser justificada, apesar de essa equação ter sido obtida a partir de uma grande série de simplificações. Na verdade, a Equação (5.8) tem sido muito utilizada em trabalhos da literatura, a despeito do elevado grau de simplificação introduzido.

5.3 – Os Critérios de Planejamento

Conforme discutido no Capítulo 1, uma das primeiras questões que devem ser respondidas antes de se iniciar um planejamento de experimentos diz respeito aos objetivos perseguidos pelo estudo. Neste capítulo, o objetivo claro e explícito para a realização de experimentos é a diminuição dos erros paramétricos e, conseqüentemente, o aperfeiçoamento da predição do modelo matemático considerado. Embora o objetivo seja único e bem posto, diversos critérios de planejamento podem ser propostos para definir as condições mais adequadas para a experimentação; portanto, a escolha das condições experimentais ótimas pode depender do critério de planejamento adotado. No Capítulo 4 foram definidos alguns critérios de otimalidade, que são revisados a seguir no contexto do planejamento seqüencial de experimentos.

5.3.1. Critério do Volume ou do Determinante

O critério do volume é baseado na minimização do volume da hiper-elipse no espaço dos NP parâmetros do modelo. Como já foi discutido no Capítulo 4, este volume é proporcional ao produto dos valores característicos (ou autovalores) da matriz de covariâncias dos parâmetros, que por sua vez é igual ao determinante da matriz de covariâncias dos parâmetros. Por isso, este critério também é chamado de critério do determinante e, de acordo com os critérios de otimalidade definidos no Capítulo 4, este é um critério D-ótimo. Assim, a aplicação deste critério consiste na escolha das condições experimentais que minimizam o volume da região de confiança dos parâmetros, que corresponde à minimização do determinante da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros (ou, de forma análoga, que maximizam o determinante do inverso da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros).

Definindo as matrizes:

$$\mathbf{\Pi} = \begin{bmatrix} \mathbf{V}_{y,1} & \mathbf{0} & \mathbf{L} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V}_{y,2} & \mathbf{L} & \mathbf{0} \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{O} & \mathbf{M} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{L} & \mathbf{V}_{y,NA} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

e

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_2 \\ \mathbf{M} \\ \mathbf{B}_{NA} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

pode-se re-escrever a Equação (5.6) na forma:

$$\hat{\mathbf{V}}_a = [\boldsymbol{\beta}^T \mathbf{\Pi}^{-1} \boldsymbol{\beta} + \mathbf{V}_a^{-1}]^{-1} \quad (5.11)$$

De acordo com Bard (1974) (veja a lista de leituras complementares recomendadas), deve ser observado que:

$$\det(\hat{\mathbf{V}}_a^{-1}) = \det(\boldsymbol{\beta}^T \mathbf{\Pi}^{-1} \boldsymbol{\beta} + \mathbf{V}_a^{-1}) = \det(\mathbf{V}_a^{-1}) \det(\mathbf{I} + \mathbf{V}_a \boldsymbol{\beta}^T \mathbf{\Pi}^{-1} \boldsymbol{\beta}) \quad (5.12)$$

Como $\det(\mathbf{I} + \mathbf{AB}) = \det(\mathbf{I} + \mathbf{BA})$, pode-se escrever:

$$\det(\hat{\mathbf{V}}_a^{-1}) = \det(\mathbf{V}_a^{-1}) \det(\mathbf{I} + \boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_a \boldsymbol{\beta}^T \mathbf{\Pi}^{-1}) \quad (5.13)$$

e

$$\det(\hat{\mathbf{V}}_a^{-1}) = \det(\mathbf{V}_a^{-1}) \det(\mathbf{\Pi}^{-1}) \det(\mathbf{\Pi} + \boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_a \boldsymbol{\beta}^T) \quad (5.14)$$

Como $\det(\mathbf{V}_a^{-1}) \det(\mathbf{\Pi}^{-1})$ é necessariamente uma constante positiva, já que ambas as matrizes são positivas definidas, ao invés de maximizar $\det(\hat{\mathbf{V}}_a^{-1})$, pode-se também maximizar a função:

$$f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \det(\mathbf{\Pi} + \boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_a \boldsymbol{\beta}^T) \quad (5.15)$$

É importante observar que a matriz $\mathbf{\Pi}$ contém os erros experimentais de todos os experimentos considerados e que a matriz $\boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_a \boldsymbol{\beta}^T$ é a matriz de covariâncias das incertezas de predição devidas aos erros paramétricos. Assim, a soma $\mathbf{\Pi} + \boldsymbol{\beta} \mathbf{V}_a \boldsymbol{\beta}^T$ consiste no erro total de predição, conforme foi definido na Equação (4.86) do Volume I desta série de publicações.

Dessa forma, o critério do volume leva necessariamente à realização de experimentos em regiões experimentais onde o erro de predição é maior, já que é justamente nestas regiões experimentais que as predições do modelo são mais incertas e precisam ser reduzidas para aperfeiçoar o conhecimento sobre o sistema em estudo. Por isso, o critério do volume é um critério orientado à predição. Por isso mesmo, este critério não é adequado para problemas em que o foco principal é a maximização da qualidade dos parâmetros que devem ser estimados. Em alguns casos, o critério do volume pode concentrar demasiadamente os esforços na minimização dos erros associados ao parâmetro ou direção característica que mais influencia o desempenho do modelo, a despeito da qualidade dos demais parâmetros do modelo.¹ Neste caso, o critério do volume pode levar à obtenção de parâmetros altamente correlacionados, apesar de minimizar o erro de predição do modelo. Se o objetivo principal é a obtenção de um modelo preciso, a correlação paramétrica e existência de incertezas paramétricas apreciáveis podem não constituir um problema relevante. Contudo, se o objetivo é a obtenção de parâmetros precisos, a alta correlação paramétrica dificulta a identificação dos parâmetros, já que o valor de um parâmetro é dependente dos valores dos demais parâmetros. Este comportamento pode ser claramente verificado no Exemplo 5.3.

Exemplo 5.3- Considere dois problemas de estimação de parâmetros idênticos, em que foram estimados dois parâmetros a partir de 5 pontos experimentais distintos. Para os dois casos, os dois parâmetros estimados foram iguais a 10 e a função objetivo no ponto mínimo foi igual a 3. Como foram usados valores experimentais diferentes, foram obtidas duas matrizes de covariâncias para os parâmetros:

$$\mathbf{V}_a^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 & 0.2 \\ 0.2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{V}_a^{(2)} = \begin{bmatrix} 2 & 1.96 \\ 1.96 & 2 \end{bmatrix}$$

Observe que no primeiro caso a variância de ambos os parâmetros é igual a 1 e que a correlação entre os parâmetros é igual a 0.2. Já no segundo caso, a variância é igual a 2 para os dois parâmetros e a correlação é igual a 0.98.

Utiliza-se a Equação (5.39) do Volume I desta série de publicações para a construção das regiões de confiança, considerando um nível de confiança α igual a 0.95, na forma:

$$(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}})^T \mathbf{V}_a^{-1} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) \leq F_{Obj}(\hat{\mathbf{a}}) \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^{\alpha}$$

As regiões de confiança estão representadas na Figura 5.2, onde a linha cheia delimita a região de confiança baseada na matriz $\mathbf{V}_a^{(1)}$ e a linha tracejada delimita a região de confiança baseada na matriz $\mathbf{V}_a^{(2)}$. Observe que, apesar da região elíptica representada pela linha cheia apresentar limites de confiança dos parâmetros menores que a região representada pela linha tracejada, a área da região delimitada pela linha cheia é maior que a região delimitada pela linha tracejada. Os valores característicos da matriz $\mathbf{V}_a^{(1)}$ são iguais a 0.8 e 1.2, cujo produto é 0.96. Já os

¹ Essa questão foi analisada detalhadamente na literatura por J.C. Pinto, M.W. Lobão e J.L. Monteiro, "Sequential Experimental Design for Parameter Estimation: a Different Approach", *Chemical Engineering Science*, **45**, 883-892, 1990.

valores característicos da matriz $V_a^{(2)}$ são iguais a 0.04 e 3.96, cujo produto é 0.1584, aproximadamente 6 vezes menor que o produto dos valores característicos da primeira matriz.

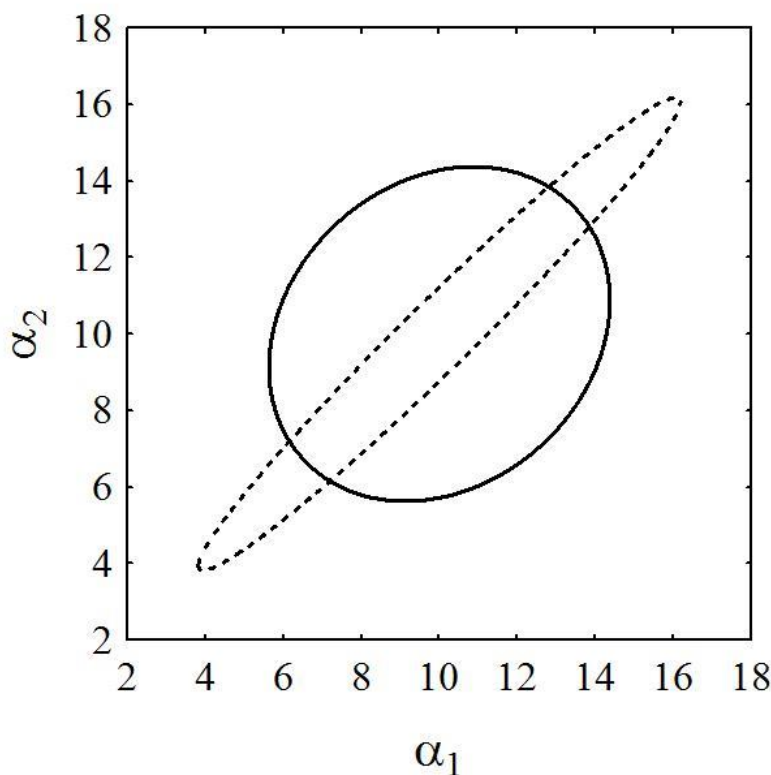


Figura 5.2: Regiões de confiança obtida para a matriz $V_a^{(1)}$ (linha cheia) e para a matriz $V_a^{(2)}$ (linha tracejada).

Assim, se o pesquisador está interessado em modelos precisos, a região tracejada constitui a melhor opção, pois as previsões obtidas com este modelo serão mais precisas por causa do menor volume (área, nesse caso) da região de confiança. Por outro lado, quando o pesquisador está interessado em avaliar os valores e as incertezas dos parâmetros estimados, o resultado apresentado pela linha cheia é mais vantajoso, já que as variâncias dos parâmetros são menores e a correlação paramétrica, que dificulta a análise dos resultados, também é menor.

Exemplo 5.4- Um pesquisador está interessado na estimação precisa dos parâmetros cinéticos de uma reação de primeira ordem, do tipo $A \rightarrow B$. Os experimentos são realizados em um reator batelada, que opera isotermicamente, mas com diferentes valores de temperatura. O modelo matemático que descreve a quantidade remanescente de reagente A (y) no reator em função do tempo (t) e da temperatura (T) da reação é:

$$y = \frac{C_A}{C_{A0}} = \exp \left[- t \exp \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{T} \right) \right]$$

onde α_1 é o logaritmo da fator pré-exponencial e α_2 é a energia de ativação dividida pela constante dos gases ideais. Assim, são dois os parâmetros que devem ser determinados: α_1 e α_2 . Observe que este modelo é o mesmo que foi apresentado no Exemplo 5.1.

O pesquisador, baseado em sua experiência prévia, define que o tempo de reação deve ser de no máximo 150 s e que a temperatura de reação deve estar na faixa de 600 a 640 K, sendo o erro experimental constante, com distribuição normal e com desvio padrão igual a 0.05. Como o custo do reagente é alto, o pesquisador inicia o estudo com apenas 3 experimentos, cujos resultados experimentais obtidos são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Conjunto inicial de experimentos no Exemplo 5.4.

t (s)	25	75	125
T (K)	630	620	610
y	0.72365	0.62357	0.73322

Os resultados experimentais foram obtidos com auxílio do modelo, admitindo-se que os valores corretos dos parâmetros eram iguais a $\alpha_1 = 40$ e $\alpha_2 = 28000 \text{ K}^{-1}$, adicionando-se um erro experimental com distribuição normal com desvio padrão constante e igual a 0.05. Utilizando os dados da Tabela 5.1 para estimar os parâmetros α_1 e α_2 , os valores obtidos foram $\alpha_1 = 46,0167$ e $\alpha_2 = 31704,9 \text{ K}^{-1}$. A matriz de covariância, calculada como definida na Equação (5.4), é:

$$\mathbf{V}_a = \begin{bmatrix} 85.5105 & 53014.0 \\ 53014.0 & 3.28721 \times 10^7 \end{bmatrix}$$

Observa-se que a correlação entre os parâmetros é igual a 0.999925, muito alta e praticamente igual a 1. Já os desvios padrões de cada parâmetro são respectivamente iguais a 9.24719 e 5733.42 K^{-1} . Para a cômputo dos intervalos de confiança dos parâmetros, é considerada a Equação (4.90b) do Volume I desta série de publicações, reescrita abaixo para um intervalo de confiança de 95%:

$$\alpha_i \pm t_{N-Np}^{0.975} \cdot \sigma_{\alpha_i}$$

onde σ_{α_i} é o desvio padrão do parâmetro i . Observe que os intervalos de confiança dos parâmetros deste exemplo são:

$$\alpha_1 = 46.0167 \pm 12.7062 \cdot 9.24719 = 46.0167 \pm 117.497$$

$$\alpha_2 = 31704.9 \pm 12.7062 \cdot 5733.42 = 31704.9 \pm 72850.0$$

O leitor deve observar que em ambos os casos o intervalo de confiança é maior que o dobro do valor estimado do parâmetro, mostrando que a precisão dos parâmetros é ruim. Assim, novos experimentos devem ser planejados para diminuir a incerteza paramétrica. O pesquisador opta por usar o critério do determinante. Como escrito acima, a região experimental onde os novos pontos devem ser obtidos é definida pelo tempo de reação de 0 a 150 s e pela temperatura de 600 a 640 K.

Para encontrar a melhor condição experimental, foi definida uma malha experimental com divisões de 1 s e 0,5 K. Para cada ponto da malha, a matriz de covariâncias posteriores deve ser calculada e, em seguida, deve ser feito o cômputo do seu determinante. Uma vez que

os determinantes de todos os pontos da malha sejam avaliados, deve-se escolher como melhor condição experimental o ponto que apresenta o menor determinante. Deve-se observar que este tipo de procedimento pode tornar-se inviável quando o número de variáveis e o tamanho das faixas experimentais aumentam muito. Nesse caso, pode ser necessário o uso de algum método numérico mais avançado para executar a tarefa de otimização.

Na Figura 5.3 é apresentado um gráfico com as linhas de contorno do determinante da matriz de covariâncias posteriores como função das condições experimentais. Na Figura 5.4 são apresentados os mesmos dados, mas em 3 dimensões. Deve ser observada a existência de mínimos locais, que dificultam a tarefa de minimização. Por isso, deve ser sempre usado um método numérico de otimização capaz de encontrar o mínimo global com máxima eficiência. A busca em malha, utilizada nesse exemplo, apresenta essa característica, mas é computacionalmente intensiva.

Analisando-se os valores obtidos para o determinante da matriz de covariâncias posteriores, o melhor ponto para a realização do próximo experimento é a condição de tempo de 34 s e de temperatura de 640 K. Este ponto será usado para exemplificar como devem ser feitos os cálculos e a aplicação do procedimento de planejamento. Lembrando que o modelo deste exemplo é o mesmo analisado no Exemplo 5.1, no ponto experimental de 34 s e 640 K, usando os valores estimados dos parâmetros ($\alpha_1 = 46.0167$; $\alpha_2 = 31704.9 \text{ K}^{-1}$), obtém-se o valor predito para y igual a 0.36665. A matriz de sensibilidades é então calculada como:

$$\mathbf{B}_{N+1}^T = \begin{bmatrix} y_{N+1} \ln(y_{N+1}) \\ -\frac{y_{N+1} \ln(y_{N+1})}{T_{N+1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.36788 \\ 5.7481 \times 10^{-4} \end{bmatrix}$$

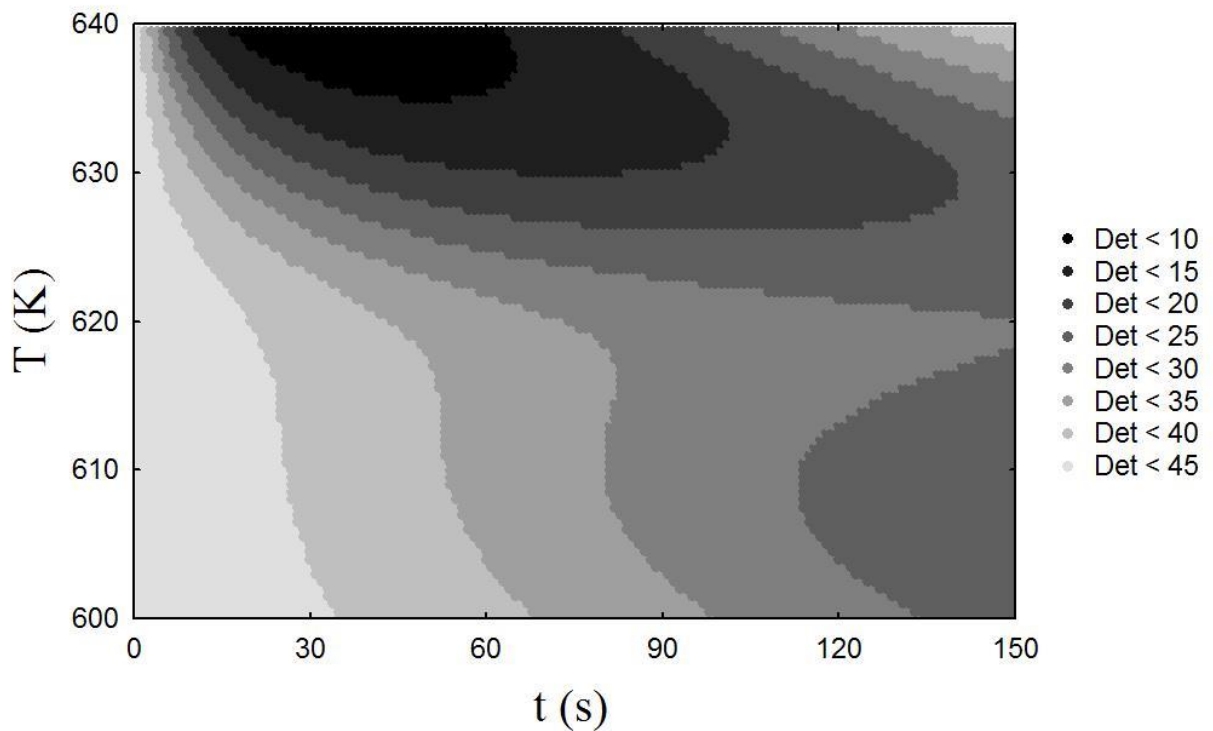
A matriz de covariâncias posteriores, considerando apenas 1 experimento adicional, pode ser calculada como:

$$\hat{\mathbf{V}}_a = [\mathbf{B}_{N+1}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}_{N+1} + \mathbf{V}_a^{-1}]^{-1}$$

Lembrando que a matriz de covariâncias dos erros experimentais é $\mathbf{V}_y = [25 \times 10^{-4}]$, chega-se a:

$$\mathbf{B}_{N+1}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}_{N+1} = \begin{bmatrix} -0.36788 \\ 5.7481 \times 10^{-4} \end{bmatrix} [25 \times 10^{-4}]^{-1} \begin{bmatrix} -0.36788 & 5.7481 \times 10^{-4} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}_{N+1}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}_{N+1} = \begin{bmatrix} 54.1343 & -8.45844 \times 10^{-2} \\ -8.45844 \times 10^{-2} & 1.32163 \times 10^{-4} \end{bmatrix}$$



Portanto, a inversa da matriz de covariâncias dos parâmetros, baseada nos experimentos já realizados, é:

$$V_{\alpha}^{-1} = \begin{bmatrix} 85.5105 & 53014.0 \\ 53014.0 & 3.28721 \times 10^7 \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} 77.2532 & -0.124589 \\ -0.124589 & 2.00960 \times 10^{-4} \end{bmatrix}$$

Finalmente, a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros pode ser calculada como:

$$\hat{V}_{\alpha} = \left[\begin{bmatrix} 54.1343 & -8.45844 \times 10^{-2} \\ -8.45844 \times 10^{-2} & 1.32163 \times 10^{-4} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 77.2532 & -0.124589 \\ -0.124589 & 2.00960 \times 10^{-4} \end{bmatrix} \right]^{-1}$$

$$\hat{V}_{\alpha} = \begin{bmatrix} 131.388 & -0.209173 \\ -0.209173 & 3.33123 \times 10^{-4} \end{bmatrix}^{-1}$$

$$\hat{V}_{\alpha} = \begin{bmatrix} 22.6817 & 14242.2 \\ 14242.2 & 8.94590 \times 10^6 \end{bmatrix}$$

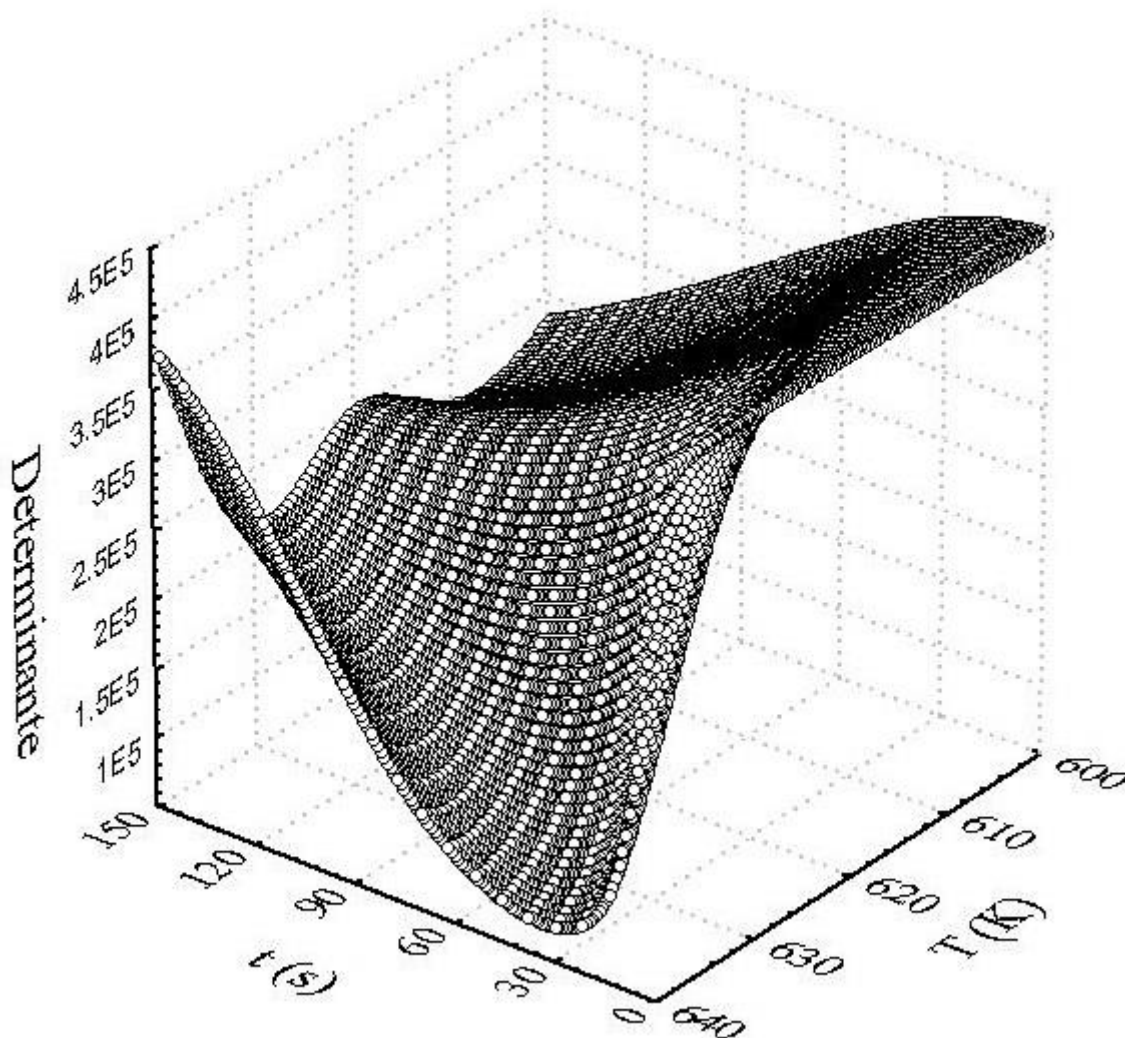


Figura 5.4: Superfície em 3 dimensões do determinante da matriz de covariâncias posteriores em função das condições experimentais.

Observe que, de acordo com o resultado acima, a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros indica que os novos desvios padrões dos parâmetros α_1 e α_2 serão iguais a 4.7625 e 2991.0 K⁻¹. Comparando esses valores com os valores obtidos após a estimação com os primeiros 3 experimentos, 9.24719 e 5733.42 K⁻¹, pode-se concluir que a queda esperada nas incertezas paramétricas é significativa, o que pode ser usado como um indicativo que o novo experimento deve ser realizado. Além disso, o determinante desta matriz é igual a 67959.2. Deve-se tomar cuidado com o arredondamento dos valores na hora dos cálculos. O ideal é que todos os cálculos sejam feitos em um computador sem nenhum arredondamento, evitando erros de truncamento.

Uma vez definida a nova condição experimental, o experimento deve ser realizado. No caso estudado, o experimento é simulado. Tendo em mãos o novo resultado experimental, os parâmetros devem ser novamente estimados, verificando-se a necessidade de um novo experimento. Este procedimento foi repetido até que 9 experimentos estivessem disponíveis, os 3 iniciais e mais 6 experimentos planejados sequencialmente. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores das condições experimentais planejadas e o respectivo valor do experimento simulado. Na Tabela 5.2 pode ser observado que os experimentos ficaram concentrados em duas regiões: a primeira com tempo baixo de reação e temperatura alta e a segunda com tempo

alto de reação e temperatura baixa. Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial.

Tabela 5.2 – Sequência de experimentos planejados e os valores simulados dos experimentos no Exemplo 5.4.

Experimento	t (s)	T (K)	y
4	34	640.0	0.49743
5	46	640.0	0.30922
6	150	611.5	0.71083
7	42	640.0	0.36633
8	150	613.5	0.58579
9	42	640.0	0.43867

Tabela 5.3 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial no Exemplo 5.4.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2 (K ⁻¹)	σ_{α_2}	$\rho_{\alpha_1\alpha_2}$
1-3	46.0167	9.24719	31704.9	5733.42	0.999925
4	37.7647	4.76827	26618.6	2990.75	0.999822
5	39.7395	4.11140	27834.9	2594.88	0.999836
6	42.6558	3.52077	29695.5	2213.72	0.999800
7	42.7349	3.25792	29744.1	2056.04	0.999816
8	41.9193	2.86119	29222.5	1798.64	0.999794
9	40.7928	2.70074	28530.8	1702.32	0.999803

Na Tabela 5.3 pode-se observar uma queda significativa dos erros paramétricos no início do procedimento experimental, embora a queda nos erros paramétricos com a adição do experimento 9 já não tenha sido tão grande, indicando que o ganho na precisão paramétrica se aproxima assintoticamente do limite imposto pelos erros experimentais. Por isso, a diminuição da precisão paramétrica com a execução de novos experimentos fica pouco significativa, de forma que o pesquisador deve avaliar criticamente a necessidade de dar continuidade ao estudo experimental. Por outro lado, deve-se observar que a correlação entre os parâmetros apresenta uma leve queda, mas permanece essencialmente igual a 1 durante todo o tempo. Deve ser também observada a excelente concordância entre os desvios padrões das estimativas dos parâmetros preditos pela matriz de covariâncias posteriores (iguais a 4.7625 e 2991.0 K⁻¹) e os obtidos após a execução do experimento 4 (respectivamente iguais a 4.76827 e 2990.75 K⁻¹).

Poderia ser argumentado que a adição de experimentos ao acaso ou seguindo a intuição do pesquisador também poderia resultar na queda dos erros paramétricos. Em parte esta afirmação é correta, uma vez que a adição de novos experimentos ao conjunto de dados é quase sempre benéfica à qualidade dos parâmetros estimados. No entanto, a questão que deve ser privilegiada na discussão é que existem condições experimentais que levam a uma queda mais rápida e acentuada dos erros paramétricos. Uma forma de verificar a real eficiência de um planejamento sequencial consiste em comparar os resultados obtidos anteriormente com aqueles resultantes de um plano fatorial. Assim, foi definido um plano fatorial para as duas variáveis a 3 níveis, totalizando também 9 experimentos. Na Tabela 5.4 são apresentados os 9 experimentos simulados, com o mesmo conteúdo de erro e na mesma região experimental.

Tabela 5.4 – Experimentos simulados seguindo um plano fatorial a 3 níveis no Exemplo 5.4.

Experimento	t (s)	T (K)	y
1	25	610	0.97546
2	75	610	0.81199
3	125	610	0.73322
4	25	620	0.86029
5	75	620	0.62357
6	125	620	0.51825
7	25	630	0.72365
8	75	630	0.45525
9	125	630	0.20862

Os valores dos parâmetros estimados a partir dos dados da Tabela 5.4 foram α_1 e α_2 iguais a 41.8303 e 39154.1 K⁻¹, sendo os desvios padrões iguais respectivamente a 5.62793 e 3508.90 K⁻¹. Observe que após a realização de apenas 1 experimento planejado, os desvios padrões já eram menores que os obtidos com os nove experimentos planejados de acordo com um plano fatorial. Esse exemplo mostra de forma categórica como a aplicação do procedimento sequencial pode ser útil para o experimentador, reduzindo o tempo e o custo de experimentação, ao mesmo tempo em que maximiza a qualidade da resposta obtida. A diferença encontrada se deve fundamentalmente ao fato de que o plano fatorial não privilegia as condições experimentais onde o conteúdo de informação pode ser maximizado, sugerindo experimentos em regiões onde o ganho de informações não é tão expressivo, como nas regiões em que o tempo e a temperatura são simultaneamente baixos ou altos.

5.3.2. Critério da Forma

O critério da forma consiste em minimizar o maior valor característico (ou autovalor) da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros. A utilização deste critério visa à obtenção de regiões de confiança com formato próximo do formato esférico (justificando o nome do critério), em que a correlação paramétrica é nula ou tão próxima do valor nulo quanto possível. De acordo com os critérios de otimalidade definidos no Capítulo 4, o critério da forma é um critério E-ótimo. Segundo o critério da forma, o planejamento de experimentos consiste em encontrar as condições experimentais que minimizam o valor do maior valor característico da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros.

A preocupação com a alta correlação paramétrica decorre do fato dos planejamentos baseados no critério do volume levarem usualmente a parâmetros altamente correlacionados e, portanto, pouco significativos. Assim, o critério da forma procura minimizar a direção de maior variabilidade, de maneira que todos os valores característicos tenham magnitudes similares, levando a regiões de confiança com forma aproximadamente esférica. Nunca é demais ressaltar as dificuldades de interpretação que surgem nos casos em que a correlação paramétrica é muito alta. Além da dificuldade inerente associada à interpretação dos resultados das estimativas dos parâmetros, a alta correlação entre os parâmetros torna difícil a implementação numérica do procedimento de estimação dos parâmetros, já que os métodos numéricos usados para a minimização da função objetivo encontram uma grande dificuldade para localizar o ponto ótimo.

Uma crítica pertinente ao critério da forma é que este critério tende a concentrar os esforços experimentais para minimização dos erros ao longo da direção que contém as maiores

incertezas, enquanto as demais direções são negligenciadas.¹ Em muitos casos, pode ser mais interessante procurar diminuir os erros de todas as direções simultaneamente. Por exemplo, imagine o caso em que a incerteza ao longo da direção de maior variabilidade não pode ser diminuída, ou que sejam necessários muitos experimentos para que a incerteza ao longo da direção de maior variabilidade seja diminuída de maneira satisfatória. Nesses casos, talvez fosse mais interessante minimizar as incertezas ao longo das direções em que as variabilidades não são necessariamente as maiores, mas que podem ser reduzidas com maior facilidade; ou seja, com a realização de menor número de experimentos.

Uma modificação do critério da forma consiste em minimizar a razão entre o maior e o menor valores característicos, procurando assim fazer com que todos os valores característicos tenham magnitudes similares, de forma que a região de confiança assuma uma forma esférica (ou hiper-esférica no espaço dos NP parâmetros).

Exemplo 5.5- Pode ser observado no Exemplo 5.4 que, mesmo após a realização de 6 experimentos planejados, a correlação paramétrica permaneceu praticamente igual a 1. Assim, será utilizado agora o critério da forma modificada, em que é minimizada a razão entre o maior e o menor valores característicos da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros. O conjunto inicial de experimentos é o mesmo apresentado na Tabela 5.1. O procedimento de cálculo também é idêntico ao apresentado no Exemplo 5.1, com a diferença de que se procura minimizar agora a razão entre o maior e o menor valores característicos, e não o determinante da matriz. Na Figura 5.5 é apresentado um gráfico com as linhas de contorno do valor do critério considerado em função das condições de experimentação. Na Figura 5.6 são apresentados os mesmos dados, mas em 3 dimensões. Mais uma vez deve ser observada a existência de mínimos locais.

Analisando-se os valores obtidos com o critério da forma modificado, o melhor ponto para a realização do próximo experimento é aquele que propõe um tempo de reação de 34 s na temperatura de 640 K. Deve ser observado que o ponto de mínimo nesse caso é igual ao obtido para o critério do determinante, apesar da forma das curvas serem bem diferentes. O procedimento de cálculo deve ser o mesmo descrito no Exemplo 5.4, com a diferença de que, uma vez obtida a matriz de covariâncias posteriores, devem ser computados os valores característicos, ao invés do determinante. Para o ponto ótimo, os valores característicos são (a matriz de covariâncias posteriores foi calculada no Exemplo 5.4) iguais a 8.94592×10^6 e 7.59667×10^{-3} , cuja razão fornece $1,17761 \times 10^9$. Este valor altíssimo é um fruto da alta correlação existente entre os parâmetros e às diferentes ordens de magnitude dos parâmetros. Por isso, trabalhos da literatura propõem a regularização das ordens de magnitude dos parâmetros durante a aplicação do procedimento de planejamento experimental.²

Como no Exemplo 5.4, novos experimentos foram planejados e executados sequencialmente, até que 9 experimentos estivessem disponíveis. Na Tabela 5.5 são apresentados os valores das condições experimentais planejadas e o valor do experimento simulado.

¹ Essa questão foi analisada detalhadamente na literatura por J.C. Pinto, M.W. Lobão e J.L. Monteiro, "Sequential Experimental Design for Parameter Estimation: a Different Approach", *Chemical Engineering Science*, **45**, 883-892, 1990.

² J.C. Pinto, M.W. Lobão e J.L. Monteiro, "Sequential Experimental Design for Parameter Estimation: Analysis of Relative Deviations", *Chemical Engineering Science*, **46**, 3129-3138, 1991.

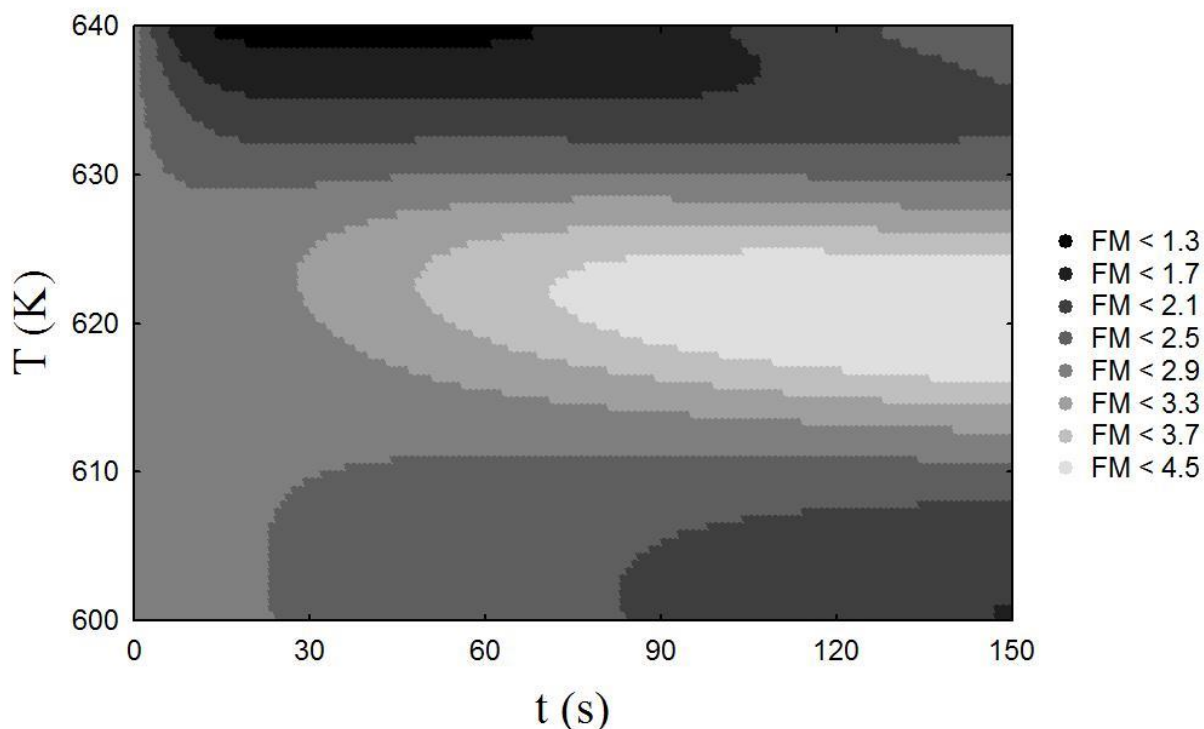


Figura 5.5: Curvas de nível da razão entre o maior e o menor valores característicos da matriz de covariâncias posteriores em função das condições experimentais (na legenda, FM é o valor do critério dividido por 10^9).

Tabela 5.5 – Sequência de experimentos planejados e os valores simulados dos experimentos no Exemplo 5.5.

Experimento	t (s)	T (K)	y
4	34	640,0	0.49743
5	150.0	600.0	0.75567
6	47.0	640.0	0.30957
7	150.0	600.0	0.90202
8	150.0	601.0	0.76787
9	150.0	600.0	0.84768

Na Tabela 5.5 pode ser observado que os experimentos selecionados também ficaram concentrados em duas regiões, mas que a sequência de experimentos não foi a mesma obtida com o critério do determinante, com um número maior de experimentos posicionados em tempos elevados e temperaturas baixas. Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial.

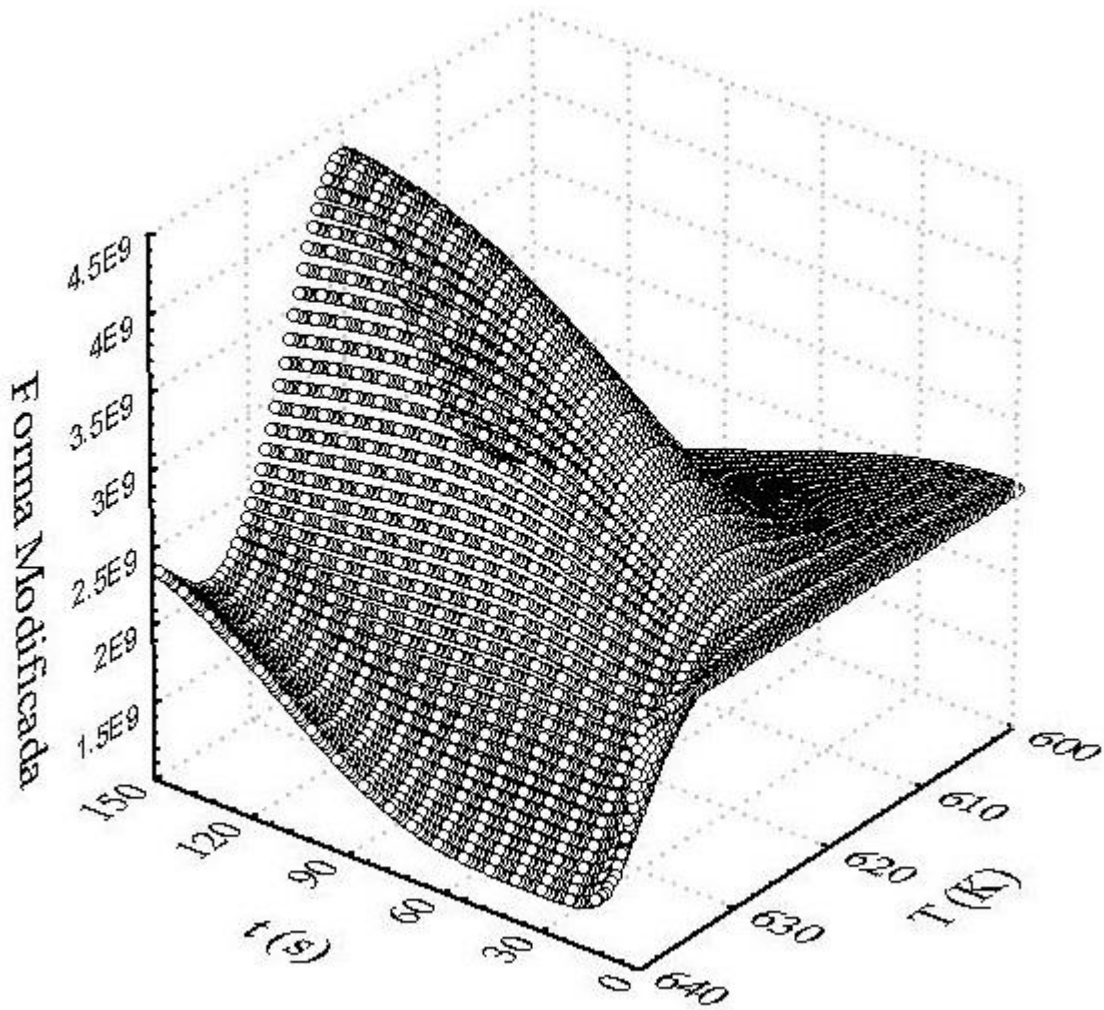


Figura 5.6: Superfície em 3 dimensões da razão entre o maior e o menor valores característicos da matriz de covariâncias posteriores em função das condições experimentais.

Tabela 5.6 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento seqüencial do Exemplo 5.5.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2 (K ⁻¹)	σ_{α_2}	$\rho_{\alpha_1\alpha_2}$
1-3	46.0167	9.24719	31704.9	5733.42	0.999925
4	37.7647	4.76827	26618.6	2990.75	0.999822
5	35.2560	3.77980	25032.9	2358.19	0.999752
6	37.0204	3.25293	26113.2	2044.28	0.999762
7	39.7898	3.06657	27872.2	1925.3	0.999733
8	38.8142	2.73549	27252.1	1711.83	0.999690
9	39.3614	2.59484	27599.7	1621.2	0.999667

Apesar da seqüência de experimentos ter sido diferente da obtida com o critério do determinante, pode ser observada na Tabela 5.6 a mesma tendência de queda significativa dos erros paramétricos logo no início do procedimento, com a aproximação assintótica de um limite inferior ao longo dos experimentos. Isso indica que o ganho na precisão paramétrica pode deixar de ser significativo com o aumento do número de experimentos, de maneira que o pesquisador deve sempre avaliar criticamente se vale à pena dar continuidade ao estudo experimental. É importante observar aqui o que acontece com a correlação paramétrica, já que o critério da forma modificado tem como objetivo principal a minimização da correlação

paramétrica. A despeito disso, pode ser observado na Tabela 5.6 que a correlação paramétrica praticamente não diminui. Na verdade, a correlação obtida é um pouco menor que a obtida no planejamento com o critério do determinante, mas sempre muito próxima do valor 1. Isso ocorre porque em muitos casos a correlação paramétrica é fruto da estrutura matemática do modelo matemático, não sendo possível eliminar esta correlação apenas com o aumento do conjunto de dados experimentais. Essa questão foi discutida em detalhes na literatura técnica e no Capítulo 5 do Volume I dessa série de publicações.¹ No entanto, apesar da correlação paramétrica não ter sido modificada de maneira significativa, ao final do planejamento os desvios padrões dos parâmetros são um pouco menores que os obtidos com o critério do determinante, mostrando a eficiência do planejamento sequencial.

5.3.3. Critério do Traço

O critério do traço é baseado na minimização da soma dos elementos da diagonal principal da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, que é igual à soma dos seus valores característicos (ou autovalores) ou ainda dos quadrados dos comprimentos dos eixos principais da hiper-elipse de confiança. De acordo com os critérios de otimalidade definidos no Capítulo 4, o critério do traço é um critério A-ótimo. Observe que os elementos da diagonal são as variâncias de cada um dos parâmetros, de forma que implicitamente não são consideradas as covariâncias dos parâmetros nesse critério. O critério do traço para o planejamento de experimentos consiste em encontrar as condições experimentais que minimizam o valor do traço da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros.

Um problema na utilização do critério do traço é que o resultado obtido não é invariante às reparametrizações do modelo, como no caso do critério da forma. Por exemplo, como os parâmetros geralmente possuem unidades físicas, as suas variâncias têm as mesmas unidades elevadas ao quadrado. Em um problema com dois parâmetros cujas unidades físicas são diferentes, a soma das variâncias destes parâmetros não tem qualquer sentido físico. Além disso, alterando as unidades físicas de um dos parâmetros, o valor do traço é alterado, mudando o resultado do planejamento experimental. Por isso, trabalhos da literatura propõem a regularização das ordens de magnitude dos parâmetros durante a aplicação do procedimento de planejamento experimental.² Entretanto, o critério do traço pode ser visto como uma transição entre os critérios do volume e da forma. O critério do traço é orientado à predição, quando as incertezas dos parâmetros não são muito diferentes, mas é um critério orientado aos parâmetros quando o oposto ocorre, o que pode ser considerado uma boa propriedade. Para demonstrar esta propriedade, deve-se definir o determinante e o traço da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros como:

$$\det(\hat{\mathbf{V}}_a) = \prod_{i=1}^{NP} \lambda_i \quad (5.16)$$

¹ M. Schwaab e J.C. Pinto, "Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant", *Chemical Engineering Science*, **62**, 10, 2750-2764, 2007; M. Schwaab, Livia P. Lemos e J.C. Pinto, "Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 2: Problems Involving Multiple Reparameterizations", *Chemical Engineering Science*, **63**, 11, 2895-2906, 2008; M. Schwaab e J.C. Pinto, "Optimum Reparameterization of Power Function Models", *Chemical Engineering Science*, **63**, 18, 4631-4635, 2008.

² J.C. Pinto, M.W. Lobão e J.L. Monteiro, "Sequential Experimental Design for Parameter Estimation: Analysis of Relative Deviations", *Chemical Engineering Science*, **46**, 3129-3138, 1991.

$$\text{tr}(\hat{\mathbf{V}}_a) = \sum_{i=1}^{NP} \lambda_i \quad (5.17)$$

onde λ_i , com $i = 1, \dots, NP$, são os valores característicos da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros. Considerando o caso em que todos os valores característicos são aproximadamente iguais, isto é, $\lambda_i \cong \lambda$ pra qualquer $i = 1, \dots, NP$, então:

$$\det(\hat{\mathbf{V}}_a) \cong \lambda^{NP} \quad (5.18)$$

$$\text{tr}(\hat{\mathbf{V}}_a) \cong NP \cdot \lambda \quad (5.19)$$

Assim, ambos os critérios são minimizados por intermédio da minimização de λ , de forma que os critérios do volume (determinante) e do traço levam a resultados idênticos quando todos os valores característicos são aproximadamente iguais. Considerando o caso em que um dos valores característicos é muito maior que os demais, isto é, isto é, $\lambda_1 \gg \lambda_i$ pra qualquer $i = 2, \dots, NP$, então:

$$\text{tr}(\hat{\mathbf{V}}_a) \cong \lambda_1 \quad (5.20)$$

de forma que o critério do traço e o critério da forma se tornam similares, quando um dos valores característicos é muito maior que os demais. Considerando ainda que o valor característico λ_1 (que é o maior valor característico) não pode ser alterado (ou seja, λ_1 é constante em toda a região experimental), o critério do traço pode ser escrito como:

$$\text{tr}(\hat{\mathbf{V}}_a) = \sum_{i=2}^{NP} \lambda_i + \lambda_1 \quad (5.21)$$

Portanto, o planejamento de experimentos realizados com o critério do traço não pode ser controlado por uma única direção, já que as incertezas ao longo das demais direções de variabilidade podem ser minimizadas, o que torna a utilização deste método muito interessante. Já o método da forma, neste caso, concentraria os esforços em minimizar um valor característico que não pode ser minimizado.

Na Figura 5.7 podem ser observados dois gráficos que exemplificam como o critério do traço pode ter um comportamento intermediário entre critério do volume e o da forma. Antes, porém, é conveniente fazer uma análise geométrica dos critérios. O critério do volume, como o próprio nome diz, está relacionado com o hiper-volume da região de confiança (no caso de duas dimensões, com a área da região de confiança). O critério da forma está relacionado com o maior valor característico da elipse que representa a região de confiança. Para a interpretação geométrica do critério do traço, deve-se observar que os lados do retângulo (ou quadrado) que envolve a região de confiança elíptica são proporcionais aos desvios padrões dos parâmetros. Por outro lado, o critério do traço corresponde à soma das variâncias dos parâmetros. Sendo a variância igual ao desvio padrão elevado ao quadrado, a soma das variâncias dos parâmetros, (isto é, o traço da matriz de covariâncias) será proporcional ao quadrado da diagonal do retângulo que envolve a região elíptica, em concordância com o Teorema de Pitágoras.

Voltando agora à comparação dos critérios proposta na Figura 5.7, quando a correlação paramétrica é muito alta, como no gráfico da esquerda da Figura 5.7, o maior valor

característico é praticamente igual ao valor da diagonal; ou seja, os critérios da forma e do traço são similares. Isso ocorre porque um dos valores característicos é muito maior que os demais, como discutido e mostrado na Equação (5.20). Por outro lado, quando a correlação paramétrica é nula, como no gráfico da direita da Figura 5.7, a região se aproxima de uma esfera (ou círculo em duas dimensões). Observe que o comprimento dos eixos é aproximadamente igual aos lados do retângulo que envolve a região e igual ao diâmetro da circunferência. Como a área do círculo é proporcional ao quadrado do seu diâmetro, este valor está correlacionado com a soma do quadrado dos lados do retângulo. Nesse caso, quanto maiores os lados do retângulo, maior é a área do retângulo e da elipse contida em seu interior, de forma que os critérios do volume e do traço se tornam similares.

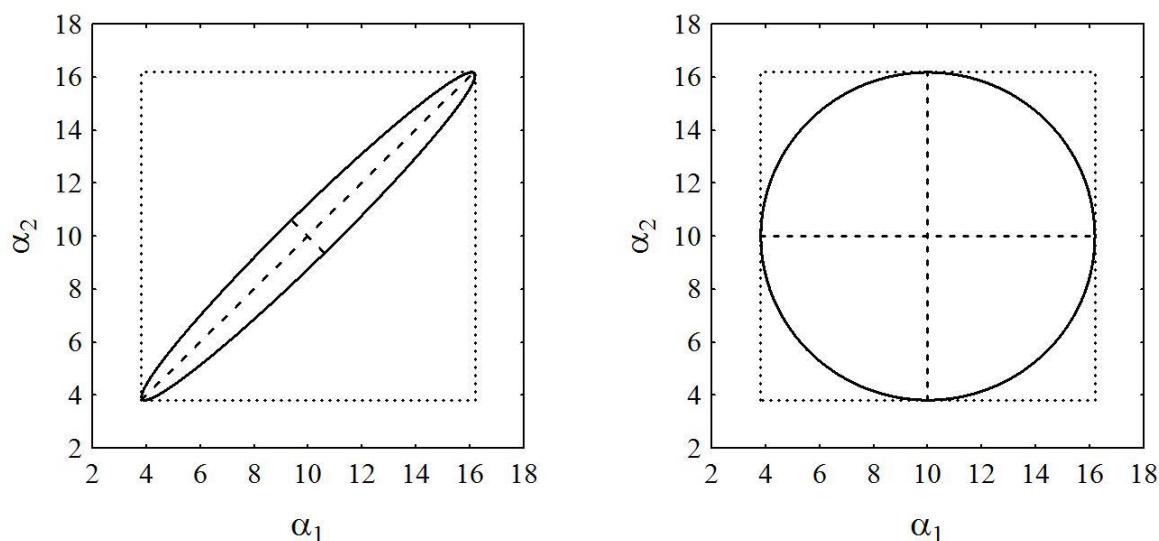


Figura 5.7: Interpretação geométrica dos diferentes critérios de planejamento.

Exemplo 5.6- O problema de planejamento visto nos Exemplos 5.4 e 5.5 é revisto agora, usando o traço da matriz de covariâncias posteriores como critério de planejamento. É utilizado o mesmo conjunto inicial de experimentos apresentado na Tabela 5.1. O procedimento de cálculo também é idêntico ao apresentado no Exemplo 5.1, com a diferença de que, ao invés do determinante de matriz, é computado o traço da matriz de covariâncias posteriores. Na Figura 5.8 é apresentado um gráfico com as linhas de contorno do valor do critério (o traço da matriz de covariâncias posteriores) em função das variáveis experimentais. Na Figura 5.9 são apresentados os mesmos dados, mas em 3 dimensões. Mais uma vez deve ser observada a existência de mínimos locais.

Mais uma vez, o melhor ponto para a realização do próximo experimento é o que propõe um tempo de reação de 34 s na temperatura de 640 K. Uma vez mais, apesar do ponto de mínimo ser o mesmo obtido nos Exemplos 5.4 e 5.5, a forma das curvas é bastante diferente. O procedimento de cálculo utilizado é o mesmo descrito no Exemplo 5.4, com a diferença de que, uma vez obtida a matriz de covariâncias posteriores, é computado o seu traço.

Como nos Exemplos 5.4 e 5.5, novos experimentos foram planejados e executados sequencialmente, até que 9 experimentos estivessem disponíveis. Na Tabela 5.7 são apresentados os valores das condições experimentais planejadas e os valores dos experimentos simulados. Na Tabela 5.7 pode ser observado que os experimentos ficaram concentrados uma vez mais em duas regiões, embora a seqüência de experimentos não tenha sido a mesma obtida nem com o critério do determinante, nem com o critério da forma modificada. Na Tabela 5.8

são apresentados os resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial.

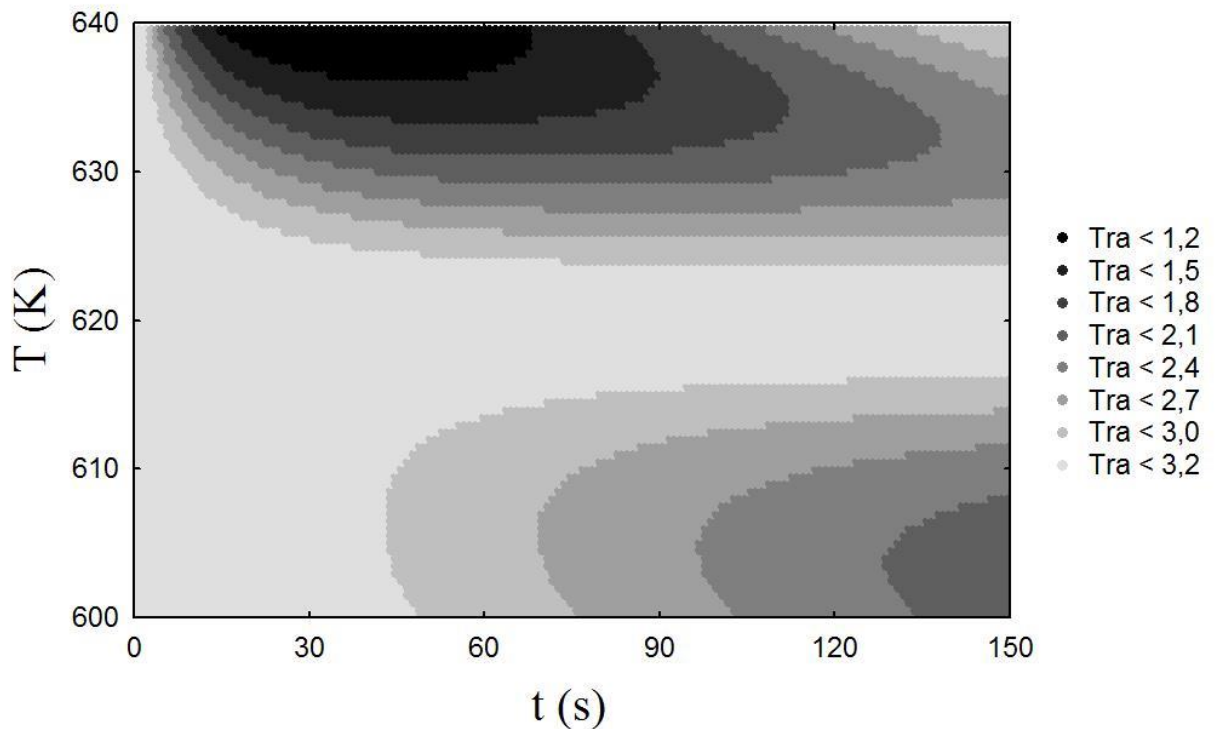


Figura 5.8: Curvas de nível do traço da matriz de covariâncias posteriores em função das condições experimentais (na legenda, Tra é o valor do critério dividido por 10^7).

Tabela 5.7 – Sequência de experimentos planejados e os valores simulados dos experimentos no Exemplo 5.6.

Experimento	t (s)	T (K)	y
4	34	640.0	0.49743
5	150	604.5	0.75433
6	46	640.0	0.30922
7	150	606.5	0.77339
8	150	606.5	0.69490
9	43	640.0	0.29837

Tabela 5.8 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial no Exemplo 5.6.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2 (K ⁻¹)	σ_{α_2}	$\rho_{\alpha_1\alpha_2}$
1-3	46.0167	9.24719	31704.90	5733.42	0.999925
4	37.7647	4.76827	26618.60	2990.75	0.999822
5	37.8285	3.89479	26659.00	2431.00	0.999767
6	39.5115	3.33017	27689.90	2093.28	0.999773
7	40.7835	3.01292	28499.90	1888.55	0.999742
8	39.8893	2.72678	27930.50	17031.00	0.999719
9	41.0854	2.49884	28660.40	1567.79	0.999728

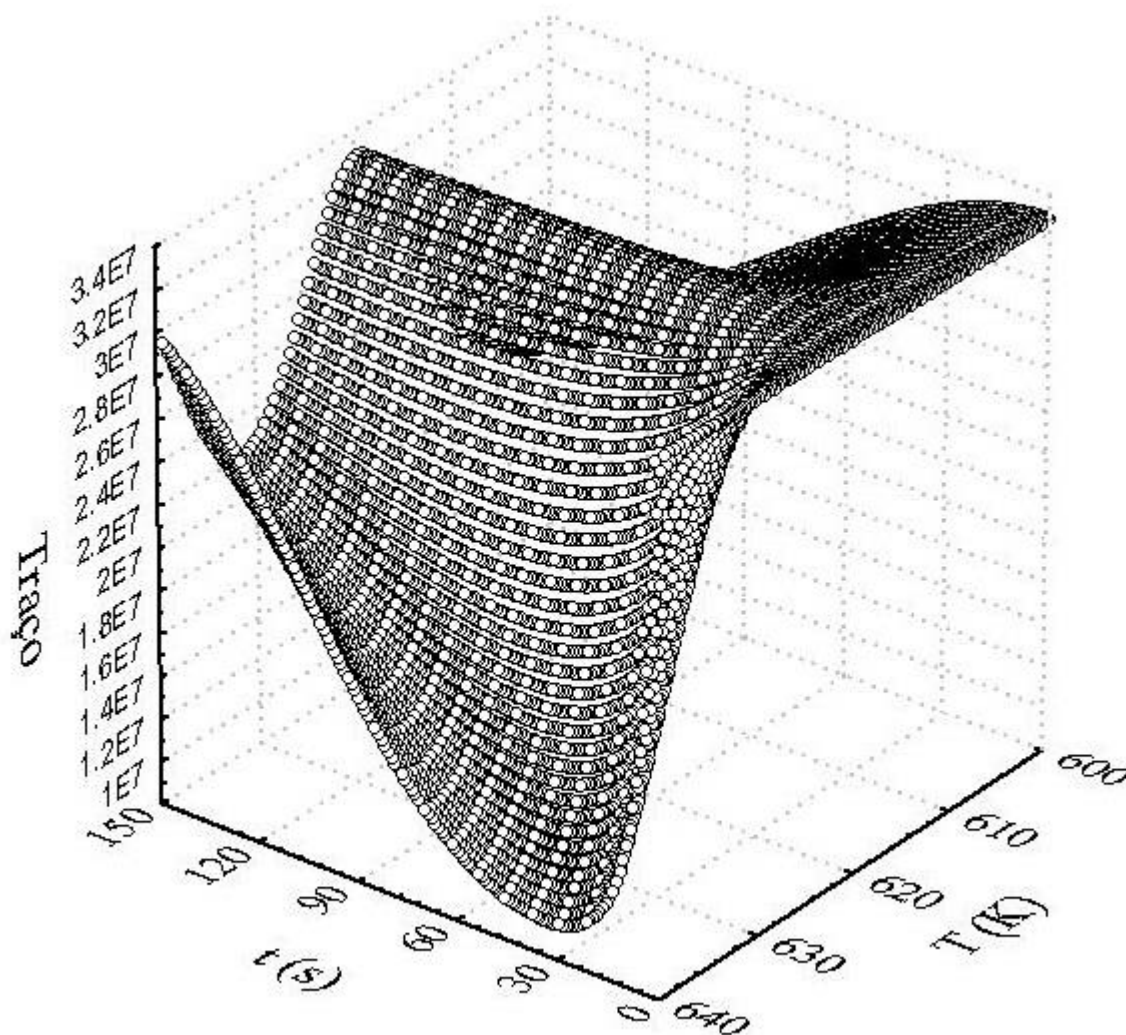


Figura 5.9: Superfície em 3 dimensões do traço da matriz de covariâncias posteriores em função das condições experimentais.

Mais uma vez, foi gerada uma sequência de experimentos distinta das obtidas nos Exemplos 5.4 e 5.5, mas um comportamento similar foi observado com relação aos erros dos parâmetros. Aqui deve ser observado que o planejamento realizado com o critério do traço é exatamente o mesmo que foi obtido com o critério da forma, e por isso foi omitido (lembrando que no Exemplo 5.5 foi usado o critério do traço modificado). Para entender porque isso ocorreu, devemos lembrar que o traço de uma matriz é igual à soma dos seus valores característicos. No Exemplo 5.5, foi mostrado que os valores característicos no ponto experimental ótimo são iguais a 8.94592×10^6 e 7.59667×10^{-3} . Como um dos valores é muito maior que o outro, a soma dos dois é praticamente igual ao maior dos valores. Nestes casos, em que a correlação paramétrica é muito alta ou que existe diferença apreciável de ordem de magnitude entre os valores característicos, os planejamentos baseados nos critérios da forma e do traço levam ao mesmo resultado, conforme discutido e mostrado na Figura 5.7.

Os três critérios de planejamento discutidos anteriormente são os mais usados na literatura. Entretanto, podem ser usados quaisquer dos demais critérios de otimalidade apresentados e discutidos no Capítulo 4 para selecionar a melhor condição de experimentação. Deve ser observado que, apesar do objetivo do planejamento ser sempre o mesmo (isto é,

minimizar as incertezas paramétricas e de predição do modelo), o uso de critérios diferentes pode levar a planejamentos experimentais distintos. Alguns trabalhos têm mostrado que o critério do traço permite obter melhores resultados, em particular quando o objetivo é a precisão paramétrica, devido a seu comportamento intermediário entre os critérios do volume e da forma, adaptando-se convenientemente a diferentes tipos de problemas. Entretanto, vale ressaltar que o critério do traço não é invariante frente à reparametrizações, o que pode constituir um problema analítico relevante. A mera mudança nas unidades dos parâmetros pode levar a planejamentos distintos, uma vez que a mudança de unidades pode alterar o valor relativo entre as variâncias dos parâmetros do modelo, modificando a importância relativa dos parâmetros estudados. Isto fica claro se imaginarmos dois parâmetros com unidades s^{-1} e L/mol . Se a unidade de tempo for alterada para hora, a variância do primeiro parâmetro ficará aproximadamente 13 milhões de vezes maior! Com certeza, o planejamento realizado com o critério do traço priorizará a minimização desta variância. Isto também ocorre quando um parâmetro tem um valor muito alto em relação aos demais parâmetros. Neste caso, a sua variância também tende a ser alta, de forma que o planejamento realizado com o critério do traço tende a concentrar os esforços experimentais para minimizar esta variância, o que pode ser inconveniente por privilegiar um parâmetro meramente por conta do sistema de unidades utilizado. Estes pontos apontados fazem com que o critério do volume, que é invariante frente à reparametrizações, seja muito mais usado que o critério do traço. Uma forma de solucionar esta dificuldade na utilização do critério do traço é procurar minimizar as incertezas relativas, como será discutido na próxima seção.

5.4 – A Matriz de Covariâncias Relativas Posteriores dos Parâmetros

A região de confiança, conforme descrita pela Equação (5.2), define uma hiper-elipse no espaço dos parâmetros, que representa a incerteza atual dos parâmetros. Se, ao invés de usar a matriz de covariâncias dos parâmetros, for utilizada a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, conforme mostra a Equação (5.22), pode-se obter uma previsão sobre como a nova região de confiança dos parâmetros será estabelecida após a adição dos novos experimentos.

$$(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}})^T \hat{\mathbf{V}}_a^{-1} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) = c \quad (5.22)$$

A Equação (5.22) pode ser re-escrita como:

$$(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}})^T \mathbf{P}^{-1} \mathbf{P} \hat{\mathbf{V}}_a^{-1} \mathbf{P} \mathbf{P}^{-1} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) = c \quad (5.23)$$

onde a matriz \mathbf{P} é uma matriz diagonal definida como:

$$\mathbf{P} = \text{diag}(\hat{\alpha}_1, \hat{\alpha}_2, \dots, \hat{\alpha}_{NP}) \quad (5.24)$$

Já a Equação (5.23) pode ser reescrita como:

$$\mathbf{r}^T \hat{\mathbf{R}}_a^{-1} \mathbf{r} = c \quad (5.25)$$

onde o vetor \mathbf{r} e a matriz $\hat{\mathbf{R}}_a$ são definidos como

$$\mathbf{r} = \mathbf{P}^{-1} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) \quad (5.26)$$

$$\hat{\mathbf{R}}_{\alpha} = \mathbf{P}^{-1} \hat{\mathbf{V}}_{\alpha} \mathbf{P}^{-1} \quad (5.27)$$

sendo os seus elementos definidos como:

$$[\mathbf{r}]_i = r = \frac{\alpha_i - \hat{\alpha}_i}{\hat{\alpha}_i} \quad (5.28)$$

$$[\hat{\mathbf{R}}_{\alpha}]_{i,j} = \frac{\hat{v}_{ij}}{\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j} \quad (5.29)$$

Observando as Equações (5.28) e (5.29), vê-se que o vetor \mathbf{r} contém os desvios relativos de cada parâmetro, enquanto a matriz $\hat{\mathbf{R}}_{\alpha}$ contém as variâncias e covariâncias ponderadas pelos respectivos parâmetros. É interessante observar que tanto o vetor \mathbf{r} como a matriz $\hat{\mathbf{R}}_{\alpha}$ são adimensionais; ou seja, independem das unidades dos parâmetros. Por apresentar as variâncias ponderadas pelos valores dos parâmetros, a matriz $\hat{\mathbf{R}}_{\alpha}$ é chamada de matriz de covariâncias relativas posteriores dos parâmetros.

Substituindo a Equação (5.6) na Equação (5.27), obtém-se:

$$\hat{\mathbf{R}}_{\alpha} = \mathbf{P}^{-1} \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i + \mathbf{V}_{\alpha}^{-1} \right]^{-1} \mathbf{P}^{-1} \quad (5.30)$$

que pode ser rearranjada como:

$$\hat{\mathbf{R}}_{\alpha} = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{P} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{B}_i \mathbf{P} + \mathbf{P} \mathbf{V}_{\alpha}^{-1} \mathbf{P} \right]^{-1} \quad (5.31)$$

$$\hat{\mathbf{R}}_{\alpha} = \left[\sum_{i=1}^{NA} \mathbf{S}_i^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} \mathbf{S}_i + \mathbf{R}_{\alpha}^{-1} \right]^{-1} \quad (5.32)$$

onde

$$\mathbf{S}_i = \mathbf{B}_i \mathbf{P} \quad (5.33)$$

A Equação (5.32) é muito similar à Equação (5.6), onde \mathbf{V}_{α} , que é a matriz de covariâncias dos parâmetros obtida com os experimentos já realizados, foi substituída pela sua versão relativa, isto é, a matriz \mathbf{R}_{α} . De forma similar, a matriz de sensibilidades \mathbf{B} foi substituída pela matriz \mathbf{S} , que é a matriz de sensibilidade relativa, cujos elementos são definidos como:

$$[\mathbf{S}_i]_{m,n} = \frac{\partial f_m(\mathbf{x}_i)}{\partial \alpha_n} \alpha_n = \frac{\partial f_m(\mathbf{x}_i)}{\partial \alpha_n / \alpha_n} \quad (5.34)$$

Deve ser observado que a matriz \mathbf{S}_i contém muito mais informação sobre o efeito dos parâmetros do modelo do que \mathbf{B}_i , já que as sensibilidades relativas podem ser comparadas umas com as outras, não importando quão grande ou pequeno os valores dos parâmetros são.

Assim, a matriz de covariância relativa posterior dos parâmetros, $\hat{\mathbf{R}}_a$, indica como as incertezas relativas dos parâmetros serão modificadas com a inclusão de novos experimentos, de forma que ela pode ser usada para o planejamento dos novos experimentos, quando o objetivo é minimizar os erros relativos dos parâmetros.

Uma pergunta pertinente diz respeito a por que motivo um analista estaria interessado em minimizar os erros relativos. Um motivo plausível diz respeito à eliminação do problema das unidades de cada parâmetro. Foi discutido na seção anterior que o critério do traço é fortemente influenciado pela mudança das unidades dos parâmetros. Com a utilização da matriz de covariâncias relativas posteriores dos parâmetros, isto não constituiria mais um problema, já que as variâncias e covariâncias relativas são adimensionais. Por outro lado, considerando dois conjuntos de parâmetros, como $(0.1 \pm 0.04; 1.0 \pm 0.4)$ e $(0.1 \pm 0.2; 1.0 \pm 0.2)$, nem sempre é óbvio definir qual dos dois conjuntos apresenta as melhores estimativas para os parâmetros. No caso analisado, por exemplo, o erro absoluto total do primeiro conjunto (soma dos erros) é igual a 0.44, enquanto no segundo conjunto é igual a 0.4. Dessa forma, é razoável dizer que os erros totais são similares em ambos os conjuntos. Já o erro relativo no primeiro conjunto é de 40% para os dois parâmetros, mas no segundo conjunto é de 200% para o primeiro parâmetro e de 20% para o segundo parâmetro, mostrando de forma clara que pode ser mais interessante a análise e a minimização dos erros dos parâmetros em termos relativos.

Um outra pergunta pertinente diz respeito aos efeitos reais causados pelo uso da matriz de covariâncias relativas posteriores no procedimento de planejamento sequencial de experimentos. No caso do critério do volume, é interessante observar que:

$$\det(\hat{\mathbf{R}}_a) = \det(\mathbf{P}^{-1}) \det(\hat{\mathbf{V}}_a) \det(\mathbf{P}^{-1}) \quad (5.35)$$

sendo que

$$\det(\mathbf{P}^{-1}) = \prod_{p=1}^{NP} \frac{1}{\hat{\alpha}_p} \quad (5.36)$$

Como o determinante de \mathbf{P}^{-1} é independente da condição experimental, o determinante de $\hat{\mathbf{R}}_a$ difere do determinante de $\hat{\mathbf{V}}_a$ apenas por uma constante, de maneira que o planejamento de experimentos é independente da forma relativa ou absoluta da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros, quando o critério do volume é usado. Este resultado já deveria ser esperado, já que o critério do volume é invariante frente à reparametrizações.

Por outro lado:

$$\text{tra}(\hat{\mathbf{R}}_a) = \text{tra}(\mathbf{P}^{-1} \hat{\mathbf{V}}_a \mathbf{P}^{-1}) = \sum_{p=1}^{NP} \frac{\hat{v}_{pp}}{\hat{\alpha}_p^2} \quad (5.37)$$

de maneira que a escolha das condições experimentais que minimizam o traço da matriz \hat{R}_a pode ser diferente das condições que minimizam o traço da matriz \hat{V}_a , a não ser que todos os parâmetros tenham magnitudes similares, de forma que todas as variâncias posteriores, \hat{v}_{pp} , sejam divididas por aproximadamente uma mesma constante $\hat{\alpha}_p^2$. Isso mostra que o planejamento experimental baseado no traço ou na forma da região de confiança pode ser beneficiado pela reparametrização do problema de planejamento e estimação.

Exemplo 5.7- Um pesquisador da área de adsorção está interessado na estimação precisa dos parâmetros da isoterma de Langmuir,

$$y = \alpha_1 \frac{\alpha_2 x}{1 + \alpha_2 x}$$

onde y corresponde à concentração na fase sólida, x é a concentração na fase líquida e α_1 e α_2 são os parâmetros que devem ser estimados. Os valores exatos dos parâmetros α_1 e α_2 são admitidos como iguais a 100 mg/g e 0,1 L/mg. Para a geração de dados experimentais, é adicionado aos valores simulados um erro com distribuição normal e desvio padrão igual a 1 mg/g. Inicialmente são realizados 3 experimentos, conforme mostra a Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Conjunto inicial de experimentos no Exemplo 5.7.

x (mg/L)	10	50	90
y (mg/g)	49.3891	81.8799	90.6680

A partir dos dados da Tabela 5.9, os parâmetros da isoterma de Langmuir foram estimados. O valor do parâmetro α_1 foi estimado como sendo igual a 100.250 mg/g, com um desvio padrão igual a 1.312 mg/g. O valor do parâmetro α_2 foi estimado como sendo igual a 0.09592 L/mg, com um desvio padrão igual a 0.00545 L/mg. Em termos absolutos, o erro do parâmetro α_1 é muito maior que o erro do parâmetro α_2 . Entretanto, calculando-se o percentual que o desvio padrão representa frente ao valor estimado do parâmetro i (isto é, $\sigma_{\alpha_i}/\alpha_i \times 100\%$), obtém-se para o parâmetro α_1 um valor de 1,31% e para o parâmetro α_2 um valor de 5,69%. Ou seja, em termos relativos, o parâmetro α_2 apresenta uma incerteza muito maior que o parâmetro α_1 .

Diversos critérios de planejamento foram usados para melhorar a precisão dos parâmetros. Para cada critério, foram planejados 6 experimentos adicionais. Inicialmente foi usado o critério do volume, sendo apresentada na Tabela 5.10 a sequência de experimentos planejados, enquanto na Tabela 5.11 são apresentados os resultados das estimações realizadas após a inclusão de cada experimento. Na Tabela 5.10 pode ser observado que os experimentos são planejados de forma alternada entre os valores 8 e 100; ou seja, um ponto de concentração baixa e outro de concentração alta. Já na Tabela 5.11, pode ser observado que os erros de ambos os parâmetros foram reduzidos de forma continuada a aproximadamente metade dos valores originais ao longo da sequência experimental. Como nos casos anteriores, a redução das incertezas vai sendo cada vez menos expressiva, à medida que o plano experimental avança.

Tabela 5.10 – Sequência de experimentos planejados com o critério do volume no Exemplo 5.7.

Experimento	x (mg/L)	y (mg/g)
4	8	42.5568
5	100	90.2317
6	8	45.7264
7	100	89.3449
8	8	41.8922
9	100	89.8244

Tabela 5.11 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial obtido com o critério do volume no Exemplo 5.7.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2	σ_{α_2}	$\alpha_1/\sigma_{\alpha_1}$ (%)	$\alpha_2/\sigma_{\alpha_2}$ (%)
1-3	100.250	1.31	0.09592	0.00545	1.31	5.69
4	100.625	1.21	0.09344	0.00397	1.20	4.24
5	100.243	0.954	0.09424	0.00370	0.95	3.92
6	99.687	0.903	0.09860	0.00328	0.91	3.33
7	99.232	0.772	0.09956	0.00318	0.78	3.19
8	99.532	0.762	0.09695	0.00275	0.77	2.84
9	99.411	0.679	0.09719	0.00268	0.68	2.75

Nas Tabelas 5.12 e 5.13 são apresentados os resultados obtidos com a utilização dos critérios do traço e da forma, já que ambos os critérios levaram a uma mesma sequência de experimentos planejados.

Tabela 5.12 – Sequência de experimentos planejados com o critério do traço e forma.

Experimento	x (mg/L)	y (mg/g)
4	100	90.2317
5	100	89.3449
6	6	37.0149
7	100	89.8244
8	100	91.1463
9	100	91.2250

Tabela 5.13 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial obtido com o critério do traço e forma no Exemplo 5.7.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2	σ_{α_2}	$\alpha_1/\sigma_{\alpha_1}$ (%)	$\alpha_2/\sigma_{\alpha_2}$ (%)
1-3	100.250	1.312	0.09592	0.00545	1.31	5.69
4	99.912	1.040	0.09679	0.00513	1.04	5.30
5	99.393	0.900	0.09814	0.00506	0.91	5.15
6	99.340	0.803	0.09859	0.00376	0.81	3.81
7	99.227	0.723	0.09883	0.00369	0.73	3.73
8	99.488	0.669	0.09826	0.00361	0.67	3.68
9	99.686	0.629	0.09783	0.00356	0.63	3.64

É interessante observar que, nesse caso, a maioria dos experimentos ficou concentrada no valor de x igual a 100; ou seja, o maior valor admissível para essa variável. Somente um experimento foi planejado no valor de x igual a 6. Isso ocorre porque, quando o desvio em um dos parâmetros é muito maior que os desvios nos demais parâmetros, os critérios do traço e da

forma concentram os esforços experimentais para minimizar unicamente o maior desvio. Se for observado o comportamento da equação da isoterma de Langmuir para valores altos de x , vê-se que o modelo fica reduzido a $y = \alpha_1$. Assim, realizando experimentos nestas condições, a estimação do parâmetro α_1 é privilegiada. Este comportamento pode ser confirmado quando se observam os erros dos parâmetros estimados ao longo do planejamento experimental na Tabela 5.13. Vê-se que o erro do parâmetro α_1 é reduzido de forma muito mais significativa do que o erro do parâmetro α_2 , mostrando de forma clara que é dada prioridade à redução do maior erro paramétrico em termos absolutos.

Nas Tabelas 5.14 e 5.15 são apresentados os resultados obtidos com o planejamento baseado no critério da forma modificada. Neste caso, todos os experimentos foram planejados no valor máximo de x . Como mostra a Tabela 5.15, o erro do parâmetro α_2 diminui muito pouco ao longo da sequência experimental, enquanto o erro do parâmetro α_1 diminui significativamente. Aqui, o planejamento foi ainda mais deslocado para diminuir o erro do parâmetro mais incerto.

Tabela 5.14 – Sequência de experimentos planejados com o critério da forma modificada no Exemplo 5.7.

Experimento	x (mg/L)	y (mg/g)
4	100	90.2317
5	100	89.3449
6	100	89.8244
7	100	91.1463
8	100	91.2250
9	100	92.0899

Tabela 5.15 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial obtido com o critério da forma modificada no Exemplo 5.7.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2	σ_{α_2}	$\alpha_1/\sigma_{\alpha_1}$ (%)	$\alpha_2/\sigma_{\alpha_2}$ (%)
1-3	100.250	1.312	0.09592	0.00545	1.31	5.69
4	99.912	1.040	0.09679	0.00513	1.04	5.30
5	99.393	0.900	0.09814	0.00506	0.91	5.15
6	99.268	0.817	0.09847	0.00498	0.82	5.06
7	99.546	0.763	0.09774	0.00487	0.77	4.98
8	99.756	0.724	0.09719	0.00479	0.73	4.93
9	100.081	0.696	0.09636	0.00471	0.70	4.88

Pode ser observado que os critérios do traço, da forma e da forma modificada concentram os esforços experimentais na redução do erro do parâmetro α_1 , que por apresentar um valor absoluto muito maior que o parâmetro α_2 , também apresenta uma incerteza absoluta muito maior. Entretanto, do ponto de vista relativo, a incerteza do parâmetro α_2 é bem maior, sendo necessário que este valor fosse diminuído. Por isso, os critérios do traço, da forma e da forma modificada são aplicados a seguir na matriz de covariâncias relativas posteriores, definida na Equação (5.27). Nas Tabelas 5.16 e 5.17 são apresentados os resultados obtidos com os critérios do traço e da forma, já que ambos levaram à mesma sequência de experimentos planejados. Nas Tabelas 5.18 e 5.19 são apresentados os resultados obtidos com o critério da forma modificada.

Tabela 5.16 – Sequência de experimentos planejados com os critérios relativos do traço e forma no Exemplo 5.7.

Experimento	x (mg/L)	y (mg/g)
4	7	41.2416
5	6	37.0149
6	6	37.2888
7	100	90.2317
8	6	36.1117
9	6	38.0234

Tabela 5.17 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial obtido com os critérios relativos do traço e forma no Exemplo 5.7.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2	σ_{α_2}	$\alpha_1/\sigma_{\alpha_1}$ (%)	$\alpha_2/\sigma_{\alpha_2}$ (%)
1-3	100.250	1.312	0.09592	0.00545	1.31	5.69
4	99.871	1.179	0.09850	0.00417	1.18	4.23
5	99.893	1.132	0.09835	0.00354	1.13	3.60
6	99.848	1.106	0.09864	0.00318	1.11	3.23
7	99.622	0.871	0.09908	0.00292	0.87	2.95
8	99.762	0.861	0.09801	0.00265	0.86	2.71
9	99.639	0.849	0.09895	0.00250	0.85	2.53

Pode ser observado na Tabela 5.16 que apenas um experimento foi planejado na condição máxima de x , enquanto que os demais experimentos foram planejados em condições de valores baixos de x . Este resultado foi de certa forma o oposto daquele obtido com o critério do traço e da forma aplicados na matriz de covariâncias posteriores absoluta (Tabela 5.12). Na Tabela 5.17 pode ser observado que o erro do parâmetro α_2 é reduzido em aproximadamente 55%, enquanto o erro do parâmetro α_1 apresenta uma queda de aproximadamente 35%, de forma que fica clara a tendência em reduzir os desvios do parâmetro com maior erro relativo.

Tabela 5.18 – Sequência de experimentos planejados com o critério relativo da forma modificada no Exemplo 5.7.

Experimento	x (mg/L)	y (mg/g)
4	6	37.0149
5	5	32.3725
6	4	27.8879
7	4	28.0900
8	4	28.1809
9	4	29.9248

Tabela 5.19 – Resultados das estimações dos parâmetros ao longo do planejamento sequencial obtido com o critério relativo da forma modificada no Exemplo 5.7.

Experimento	α_1	σ_{α_1}	α_2	σ_{α_2}	$\alpha_1/\sigma_{\alpha_1}$ (%)	$\alpha_2/\sigma_{\alpha_2}$ (%)
1-3	100.250	1.312	0.09592	0.00545	1.31	5.69
4	100.090	1.180	0.09697	0.00410	1.18	4.23
5	100.170	1.133	0.09642	0.00348	1.13	3.61
6	100.177	1.105	0.09642	0.00315	1.10	3.27
7	100.139	1.085	0.09665	0.00292	1.08	3.02
8	100.098	1.071	0.09689	0.00275	1.07	2.83
9	99.831	1.055	0.09850	0.00264	1.06	2.68

De forma oposta ao critério da forma modificada que, quando aplicado à matriz de covariâncias posteriores absolutas dos parâmetros, levou ao planejamento de todos os experimentos na condição experimental máxima (Tabela 5.14), a Tabela 5.18 mostra que todos os experimentos foram planejados em condições experimentais baixas, quando o critério da forma modificada foi aplicado à matriz de covariâncias relativas posteriores dos parâmetros. Isso mostra o esforço experimental realizado para reduzir o desvio do parâmetro com maior erro relativo. Comparando os valores dos erros relativos apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.19, vê-se que os erros relativos de ambos os parâmetros apresentados na Tabela 5.17 são menores que os apresentados na Tabela 5.19, indicando que o foco exclusivo em um único parâmetro não parece constituir uma boa estratégia. Comparando agora os valores obtidos com o critério do traço relativo e forma relativa (Tabela 5.17) e o critério do volume (Tabela 5.11), vê-se que o erro relativo do parâmetro α_1 é menor quando é usado o critério do volume, mas que o erro relativo do parâmetro α_2 é menor quando são usados os critérios do traço relativo e forma relativa. Assim, baseado neste exemplo, parece que os critérios mais indicados para o planejamento sequencial são o critério do volume, o critério do traço relativo e o critério da forma relativa.

5.5. Um Critério de Parada Baseado nos Custos de Experimentação

A Figura 5.1 prevê a possibilidade de que o analista interrompa o planejamento sequencial, se perceber que as metas estabelecidas não podem ser atingidas. Nesse caso, é preciso desenvolver uma metodologia que permita avaliar a viabilidade de atingir as metas estabelecidas e prever os custos (em termos financeiros e temporais) do trabalho experimental que ainda precisa ser realizado. Para isso, Santos (2000)¹ desenvolveu um algoritmo simples, que propõe a simulação do planejamento experimental para definir o esforço experimental necessário para que se atinjam as metas propostas. O algoritmo, mostrado na Figura 5.10, é uma adaptação do procedimento ilustrado na Figura 5.1, executado com auxílio do modelo do processo. A idéia é muito simples – repete-se o ciclo de planejamento, substituindo a medida experimental pela resposta do modelo, até que as metas estabelecidas sejam atingidas. Nesse caso, o número de experimentos necessários para atingir a meta proposta é registrado e a viabilidade e os custos do estudo experimental podem ser avaliados. Se o custo (definido em termos financeiros ou temporais) for considerado excessivo, o plano deve ser interrompido e as metas devem ser reavaliadas. Para simular a existência do erro experimental, ruídos aleatórios podem ser adicionados às simulações feitas com o modelo, tornando a avaliação do custo experimental mais robusta e representativa da realidade experimental. O mérito principal do procedimento proposto na Figura 5.10 é permitir uma avaliação *a priori* dos custos associados ao plano experimental e às metas estabelecidas, o que pode ser muito útil em aplicações reais que não podem desconsiderar os custos de desenvolvimento do modelo.

¹ T.J. Santos, “Algoritmos para Estimação de Parâmetros e Previsão de Planos Experimentais Seqüenciais”, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

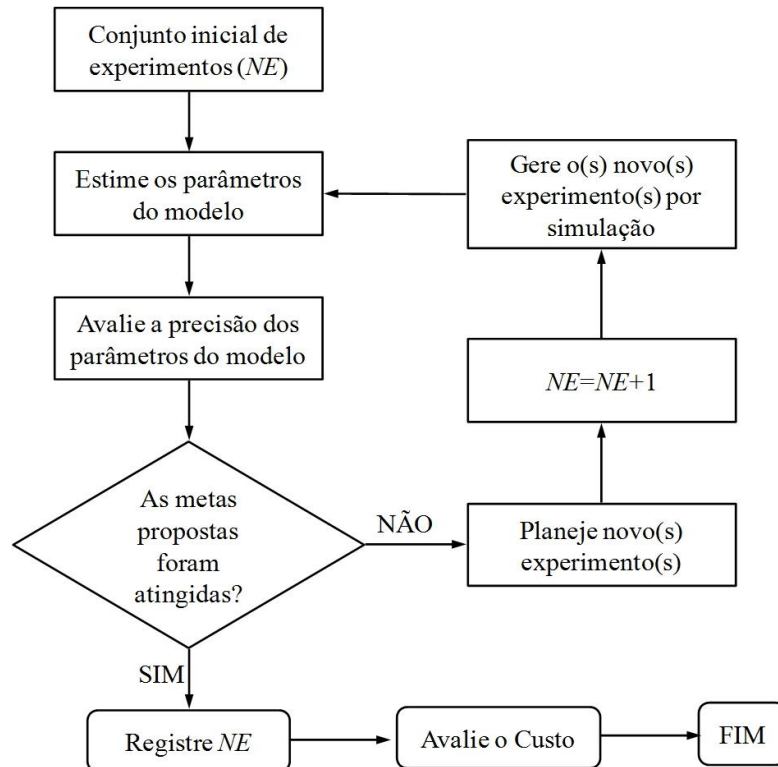


Figura 5.10: Fluxograma esquemático para cômputo do esforço experimental necessário para atingir as metas propostas.

Exemplo 5.8- Considerando novamente o caso analisado no Exemplo 5.2, em que o modelo tem a forma:

$$y = \exp(-k t)$$

e a matriz de covariâncias paramétricas posteriores tem a forma:

$$\sigma_{\alpha}^2 = \left[(\sigma_{\alpha}^2)^{-1} + \sum_{i=NE+1}^{NE+NA} \frac{t_i^2 \exp(-2kt_i)}{\sigma_i^2} \right]^{-1}$$

pode-se estimar a incerteza paramétrica para qualquer sequência de valores de t escolhidos no plano. Nesse caso particular, o valor ótimo de t para condução do experimento (veja Exemplo 5.2) é igual ao inverso do valor do parâmetro k , de maneira que uma avaliação otimista da evolução das incertezas paramétricas pode ser feita na forma:

$$\sigma_{\alpha}^2 = \left[(\sigma_{\alpha}^2)^{-1} + \sum_{i=NE+1}^{NE+NA} \frac{\exp(-2)}{k^2 \sigma_i^2} \right]^{-1}$$

Admitindo-se que o erro paramétrico inicial é muito grande

$$\sigma_{\alpha}^2 = \left[\sum_{i=NE+1}^{NE+NA} \frac{\exp(-2)}{k^2 \sigma_i^2} \right]^{-1}$$

No caso em que os erros experimentais são constantes

$$\sigma_{\alpha}^2 = \frac{e^2 k^2 \sigma^2}{NA}$$

de forma que o número de experimentos necessários para atingir a precisão requerida pelo analista é

$$NA = \frac{e^2 k^2 \sigma^2}{\sigma_{\alpha}^2}$$

A expressão anterior mostra com clareza que o esforço de experimentação aumenta com a imposição de limites mais exigentes sobre a qualidade do parâmetro e com a imprecisão das medidas experimentais, como já poderia ser esperado. É interessante também perceber que o custo de experimentação depende do valor estimado para a constante cinética k . No entanto, se a expressão acima for escrita em termos relativos

$$NA = \frac{e^2 \sigma^2}{\left(\frac{\sigma_{\alpha}}{k}\right)^2}$$

observa-se que o esforço experimental não depende do valor do parâmetros, mostrando uma vez mais a importância da reparametrização para a análise do planejamento experimental.

5.6. Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o procedimento de planejamento sequencial para a estimação de parâmetros precisos, em que é utilizada a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros para fazer uma previsão sobre como as incertezas paramétricas são modificados pela inclusão de novos experimentos no conjunto de dados experimentais. Foram discutidos os critérios de planejamento ótimo, os quais haviam sido introduzidos no Capítulo 4. Por fim, foi apresentada uma modificação na matriz de covariâncias posteriores, que leva à definição da matriz de covariâncias relativas dos parâmetros, que considera as incertezas relativas dos parâmetros e elimina problemas associados às distintas ordens de grandeza e unidades físicas dos parâmetros. Particularmente, o uso da matriz de covariâncias relativas torna o planejamento insensível à parametrização, mesmo quando os critérios da forma e do traço são utilizados na análise.

5.7. Leitura Adicional

O leitor interessado deve consultar alguns textos clássicos, que abordam o planejamento sequencial de experimentos, como:

A.C. Atkinson e A.N. Donev, “*Optimum Experimental Designs*”, Oxford: Oxford University Press, 1992.

Y. Bard, “*Nonlinear Parameter Estimation*”, San Diego: Academic Press Inc, 1974.

P. Englezos e N. Kalogerakis, “*Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*”, New York: Marcel Dekker Inc, 2001.

Além dos livros indicados acima, também é recomendada a leitura dos seguintes artigos científicos, que tratam de aspectos específicos do problema de planejamento e de parametrização dos critérios de planejamento:

G.E.P. Box, H.L. Lucas, “Design of experiments in non-linear situations”, *Biometrika*, 46, 77-90, 1959.

J.C. Pinto, M.W. Lobão, J.L. Monteiro, “Sequential experimental design for parameter estimation: a different approach”, *Chemical Engineering Science*, 45, 883-892, 1990.

J.C. Pinto, M.W. Lobão, J.L. Monteiro, “Sequential experimental design for parameter estimation: analysis of relative deviations”, *Chemical Engineering Science*, 46, 3129-3138, 1991.

5.8. Exercícios Sugeridos

- 1- Refaça o Exemplo 5.2, supondo que os erros de medição têm a forma geral $\sigma^2 = a y^2$, e verifique se as condições ótimas de operação dependem do erro de medição.
- 2- No Exemplo 5.4, admita que, após os três experimentos iniciais, as metas estabelecidas para as incertezas dos parâmetros α_1 e α_2 são respectivamente iguais a 2.7 e 1700 K⁻¹ e avalie o esforço experimental necessário para atingir as metas propostas ao longo de todo o procedimento de experimentação.
- 3- Para o modelo $y = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 + x}$, a informação disponível é a seguinte

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{V}_a = \begin{bmatrix} 1 & 0.5 \\ 0.5 & 1 \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{V}_y = [0.1]$$

Escolha a melhor condição de experimentação no intervalo $0 < x < 10$, considerando os critérios da forma, do traço e do volume nas formas absoluta e relativa. Verifique se as condições experimentais selecionadas são iguais ou diferentes e interprete os resultados obtidos.