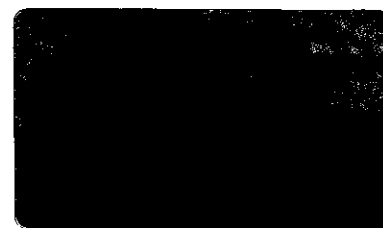


Dissertação de Mestrado

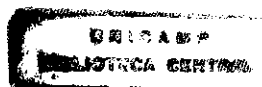


Análise de variáveis de processo e mistura pelo método “split-plot”

Autor: João Alexandre Bortoloti

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

**Maio
2001**



Resumo

O método "split-plot" permite a otimização conjunta de variáveis de processo e de mistura. Sua aplicação para a otimização de sistemas químicos ainda foi pouco explorada apesar destas situações serem muito comuns na área. Neste trabalho foram realizados estudos sobre o formalismo do método "split-plot" que permitiram analisar todas as etapas envolvidas desde o planejamento até obtenção e validação de resultados. Um programa computacional foi criado para realizar todos os cálculos inerentes ao método além da análise de variância específica. O programa foi testado com conjuntos de dados da literatura com diferentes números de variáveis de processo, de mistura e ensaios contendo replicatas. Além disto o programa também foi aplicado a mais dois conjunto de dados que não possuíam replicatas. O primeiro conjunto de dados se refere a um estudo sobre viscosidade, realizado na Faculdade de Engenharia Agrícola, contendo duas variáveis de processo e duas de mistura em que foram realizados 54 ensaios. O segundo conjunto de dados foi obtido no Instituto de Química da UNICAMP a partir da análise de molibdênio em amostras metálicas. Neste último foram usadas três variáveis de mistura e duas de processo em 52 ensaios. Como não havia replicatas nestas duas aplicações se utilizou como recurso os gráficos de probabilidade acumulada que permitiram analisar os resultados auxiliando na escolha de modelos mais adequados.

Abstract

The split-plot method allows the simultaneous optimization of process and mixture variables. Its application to the optimization of chemical systems has not been very explored yet, even though these situations are very common in chemistry and related areas. In this work studies were developed on the formalism of the split-plot method to allow the analysis of all the stages involved from planning to obtaining and validating results. Software was created to accomplish all the inherent calculations of the method including the analysis of the variance. The program was tested with data sets from the literature containing replicates and different numbers of process and mixture variables. Besides this, the program was also applied to two data sets that did not contain replicates. The first data set refers to a viscosity study, performed in the Agricultural Engineering School of UNICAMP and contains 54 experiments, two process variables and two mixture ones. The second data set was obtained at UNICAMP's Chemistry Institute from molybdenum analyses in metallic samples. In this last set three mixture variables and two process ones were studied in 52 experiments. Since there were no replicates in these two applications cumulative probability graphs were used to analyze the results and determine significant model terms.

Curriculum vitae

Dados Pessoais

João Alexandre Bortoloti

Filiação: Valdemar Bortoloti e Altina Bortoloti

Nascimento: 08/02/1975

Local: Santo André

Formação

Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Campinas, SP 1995 – 1998

Técnico em Bioquímica

Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado (ETECAP)

Campinas, SP 1991 – 1994

Iniciação Científica

“Programas Computacionais para aplicações da Estatística em Química”

Desenvolvimento de Software para geração de dados para testes em simuladores de engenharia química e análise de variância.

Orientação: Prof. Dr. Roy Eduard Bruns – 1998

Estágios

“ Ensaios Mecânicos com pultrudados de cabos ópticos ”

(CPqD - Campinas) - 1998

“Formulações POUR-ON”

Centro de Pesquisa da RHODIA, Paulínia - 1994

Atividades Docentes

Professor de Química

Escola Uninvest / Cosmópolis (1998)

Professor de Física

Colégio ICE / Cosmópolis (1997 – 1998)

Professor de Química

Colégio Monsenhor Rigotti / Cosmópolis (1998)

Aos meus pais, Valdemar Bortoloti e Altina Bortoloti.

Agradecimentos

Ao Prof. Roy E. Bruns, Ancelmo Elcana, Roberto Haiduque e Sérgio Vechi.
A minha família e amigos.

Siglas utilizadas

ε_{ijk} : erro associado com Y_{ijk}

μ : média global

ANOVA : análise de variância

GL : graus de liberdade

M_j = efeito do j-ésimo tratamento “main-plot”; $j=1,2,\dots,p$ ($p = 4$ para um fatorial 2^2 , 8 para um fatorial 2^3 etc.)

MQ: média quadrática

MQE: média quadrática dos erros

MQR: média quadrática das replicatas

MQRX: média quadrática da interação replicatas -“sub-plot”

MQRZ: média quadrática da interação replicatas -“main-plot”

MQRZX: média quadrática da interação replicatas -“main-plot-sub-plot”

MQX: média quadrática do tratamento “sub-plot”

MQZ: média quadrática do tratamento “main-plot”

MQZX: média quadrática da interação “main-plot-sub-plot”

MS_{jk} : efeitos de interação de tratamentos “main-plot” por “sub-plot”

R_i : efeito da i-ésima replicata, $i=1,2,\dots,r$ ($r = 2$ se foram feitas duplicatas)

RM_{ij} : efeito de interação replicata -“main-plot”

RMS_{ijk} : efeitos de interação ternária replicata por “main-plot” por “sub-plot”

RS_{ik} : efeitos de interação replicata -“sub-plot”

S_k : efeito do k-ésimo tratamento “sub-plot”; $k=1,2,\dots,m$ (m é o número total de misturas)

x_1 : fração do primeiro componente da mistura

x_2 : fração do segundo componente da mistura

x_3 : fração do terceiro componente da mistura

$\hat{y}$: resposta prevista

$\bar{y}$: média global das respostas

z_1 : primeira variável de processo

z_2 : segunda variável de processo

z_3 : terceira variável de processo

ÍNDICE

Assunto	Página
Capítulo I – Introdução	01
Capítulo II – Metodologia	04
Planejamentos e modelos contendo somente variáveis de processo	04
Planejamentos e modelos de misturas	05
Planejamentos e modelos “split-plot”	06
Gráficos de probabilidade acumulada	12
Gráfico de distribuição de resíduos	15
Aplicações encontradas na literatura	16
Capítulo III – O programa	20
Organização, regressão e ANOVA	20
Operação do programa	27
Utilização do Programa	31
Capítulo IV – Resultados e discussão	39
Conjuntos de dados utilizados nos testes do programa	39
Viscosidade aparente como função da formulação e temperatura	44
Efeitos de mudanças de solventes e reagentes na análise voltamétrica de molibdênio	57
Capítulo V – Conclusões	77
Bibliografia	79
Anexo A	82

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Nos últimos trinta anos métodos multivariados de otimização vem sendo aplicados cada vez com mais frequência em laboratórios químicos¹. Seus usos na indústria são até mais comuns do que na universidade, pois além de pesquisa e desenvolvimento, o laboratório industrial precisa se preocupar com controle de qualidade, otimização de produtos e manutenção de ambiente.

Métodos multivariados de otimização baseados em conceitos estatísticos estão tendo bastante sucesso por várias razões. Primeiro, interações entre fatores somente podem ser descobertas usando-se estratégias multivariadas. O método clássico é univariado, onde cada fator é otimizado separadamente dos outros. Experimentos são feitos mantendo todos os fatores constantes variando-se somente o valor (nível) de um fator. Após isto, os níveis dos outros fatores são variados da mesma maneira, um cada vez, até o melhor resultado ser obtido. Entretanto, este procedimento não é eficiente porque o valor otimizado de um fator depende dos valores dos outros fatores^{2,3}.

Segundo, os parâmetros calculados para modelos multivariados são mais precisos do que as medidas individuais usadas para determinar o modelo⁴. Esta talvez surpreendente constatação é baseada no teorema do limite central da estatística - o mesmo teorema que comprova que o erro no valor médio é menor do que o erro de uma observação individual. Como os parâmetros dos modelos multivariados, chamados efeitos, são diferenças entre médias, estes são mais precisos do que as observações individuais⁵.

Terceiro, planejamentos multivariados economizam experimentos¹. Otimizações são conseguidas usando menos tempo, menos material e de uma maneira bem mais segura.

O pesquisador pode sistematizar seu trabalho usando métodos multivariados numa maneira bem mais objetiva do que usando métodos convencionais de otimização. Isto acontece porque métodos multivariados tratam todos os fatores a serem otimizados com a mesma importância, eliminando possíveis preconceitos errados por razão de nossa intuição química que nem sempre é correta.

Em resumo, métodos multivariados de otimização têm maior aplicabilidade, menor custo e maior precisão do que métodos univariados. Além disto, as vantagens de usar métodos multivariados em relação aos univariados aumentam quando o número de fatores a serem otimizados aumentam ⁴.

Em geral existem dois tipos de variáveis ou fatores a serem otimizados. Um tipo de fator, chamado fator de processo, permite ajustes de qualquer fator independentemente dos valores dos outros fatores. A resposta ou resultado da otimização depende dos valores absolutos dos fatores empregados. Um outro tipo de fator, chamado variável de mistura, não pode ser ajustado independentemente dos outros fatores estudados. A resposta depende somente das proporções empregadas destes fatores. Aplicações multivariadas que otimizam⁶ somente os valores de variáveis (fatores) de processos ou somente valores de variáveis de misturas estão ficando relativamente comuns em laboratórios de química e engenharia química ^{7, 8}. Mas estudos ajustando os dois tipos de fatores simultaneamente são bastante raros, especialmente em estudos químicos. Se existirem efeitos de interação entre variáveis de processo e variáveis de mistura as condições de otimização dificilmente serão descobertas usando procedimentos restritos a um tipo de variável. Por isto, métodos gerais tratando os dois tipos de variáveis são importantes e planejamentos experimentais envolvendo ensaios em que todas as variáveis de processo e de mistura são ajustadas

simultaneamente são necessários ^{9, 10}.

Para realizar a otimização de sistemas contendo variáveis de processo e de mistura há um custo muito alto a se pagar com métodos tradicionais que empregam total aleatoriedade das medidas. Estes métodos são difíceis de executar e podem exigir muito tempo. O método ideal para evitar estes problemas operacionais chama-se "split-plot". Neste método uma grande simplificação é introduzida na rotina de trabalho, porque as variáveis de processo ou de mistura podem ser tratadas em blocos. Por exemplo, as misturas poderão ser testadas em blocos para cada combinação de variáveis de processo. Neste caso, somente as combinações de variáveis de processo são executadas aleatoriamente. Se mudanças nos níveis das variáveis de processo são difíceis ou demoram muito (como, por exemplo, a necessidade de esperar equilíbrios térmicos no sistema sendo investigado em problemas envolvendo otimização de temperatura) todas as formulações podem ser preparadas e testadas em paralelo resultando em economia considerável de tempo e esforço. Vale notar que os papéis das variáveis de processo e mistura podem ser trocados.

O método "split-plot" permite uma grande simplificação na rotina de trabalho de um planejamento experimental. Problemas de otimização envolvendo muitos fatores, para os quais a aleatorização completa de execução dos ensaios é inviável, podem ser resolvidos. Mas há um custo a pagar. A simplificação na execução dos experimentos resulta em análises estatísticas bem mais complicadas do que as encontradas em conjuntos de experimentos completamente aleatorizados. Este trabalho pretende mostrar como problemas deste tipo podem ser resolvidos em química. Mais do que isto, espera-se contribuir no sentido de facilitar a análise dos resultados de planejamentos "split-plot" e até simplificar mais ainda a condução dos experimentos no laboratório ¹¹.

CAPÍTULO II – METODOLOGIA

Planejamentos e modelos contendo somente variáveis de processo

O planejamento fatorial é o mais básico usado em otimização multivariada e permite a determinação de efeitos principais e de interação entre as variáveis do processo ⁶. Em geral o modelo pode ser escrito como ⁵:

$$\text{resposta} = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i z_i + \sum_{i < m} \sum_{m=1}^n \alpha_{im} z_i z_m, \quad (1)$$

onde n é número de variáveis. Um planejamento fatorial de dois níveis é adequado para determinar os parâmetros α deste modelo - os efeitos. Havendo k fatores o planejamento fatorial é um fatorial 2^k . No caso de três fatores os experimentos a serem executados podem ser representados nos vértices de um cubo como mostrado na Figura 1. Os parâmetros α podem ser calculados por meio de regressão linear múltipla. Os experimentos devem ser executados em ordem aleatória para minimizar a influência de qualquer erro sistemático nos valores dos efeitos e permitir uma possível estimativa de erro sem fazer replicatas ^{7,8}.

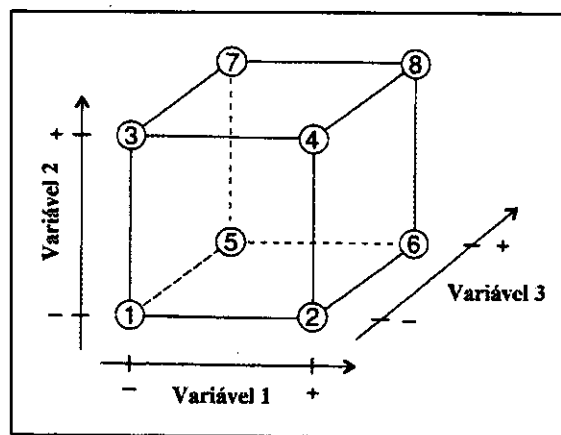


Figura 1 : Planejamento fatorial 2^3 . ¹

Planejamentos e modelos de misturas

Os planejamentos e modelos de mistura são caracterizados pelas condições $x_i \geq 0$, $i = 1, 2, \dots, q$, onde x_q é a proporção do i -ésimo componente, e havendo q componentes na mistura, $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ ^{5, 9}.

Pela última relação pode se ver que uma mudança no valor de qualquer x_i provoca mudanças nos outros valores, x_j . Os modelos mais usados para modelar misturas são os de primeira ordem (linear),

$$\text{resposta} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_q x_q = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i, \quad (2)$$

segunda ordem

$$\text{resposta} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j, \quad (3)$$

e o modelo cúbico especial

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k. \quad (4)$$

O planejamento que pode ser usado para resolver qualquer destes modelos está ilustrado na Figura 2 ¹⁰. Os valores das respostas obtidas para as misturas indicadas nesta figura são regressados sobre os valores das proporções x_i para obter os valores dos estimadores, os b 's, dos parâmetros do modelo de mistura, os β 's. Como foi feito para o planejamento fatorial, os ensaios com as diferentes misturas devem ser realizados em ordem aleatória. Nota-se que o modelo de mistura não tem um termo constante como existe na Equação 1 para um modelo envolvendo variáveis de processo.

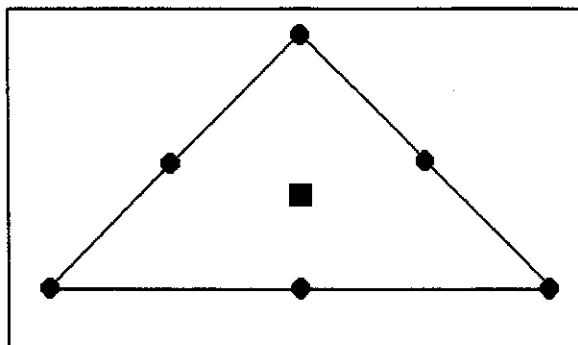


Figura 2 : Planejamento para misturas.

Planejamentos e modelos “split-plot”

Planejamentos para otimizar variáveis de processo e de mistura simultaneamente são ilustrados na Figura 3⁵. Neste exemplo com 3 variáveis de processo e três de mistura, têm-se $7 \times 8 = 56$ experimentos a serem executados, supondo que repetições não sejam feitas. Seguindo critérios estatísticos todos os experimentos devem ser feitos em ordem aleatória. Neste caso a análise de variância convencional pode ser feita para avaliar os resultados da regressão. Mas a execução em ordem aleatória de todos os ensaios pode apresentar problemas operacionais porque variáveis de processo e de mistura estão sendo ajustadas simultaneamente^{5,11}. Problemas de otimização envolvendo variáveis difíceis de se ajustar são bastante comuns em química.

Considere-se a simplificação na rotina de trabalho que é inserida pela Figura 3a. Neste caso sete misturas são testadas em blocos para as oito possíveis combinações das variáveis de processo indicado pelo planejamento fatorial 2^3 . Em lugar de fazer todos os ensaios em ordem aleatória as sete diferentes misturas são testadas simultaneamente para cada uma das combinações das variáveis de processo indicadas pelos vértices do cubo. Somente estas combinações de variáveis de processo são executadas aleatoriamente. Se

mudanças nos níveis das variáveis de processo são difíceis ou demoram muito todas as formulações podem ser preparadas e testadas em paralelo resultando em economia considerável de tempo e esforço. Uma outra alternativa está ilustrada na Figura 3b. Neste caso as oito combinações das variáveis de processo são feitas em blocos e as sete diferentes formulações de misturas são executadas aleatoriamente.

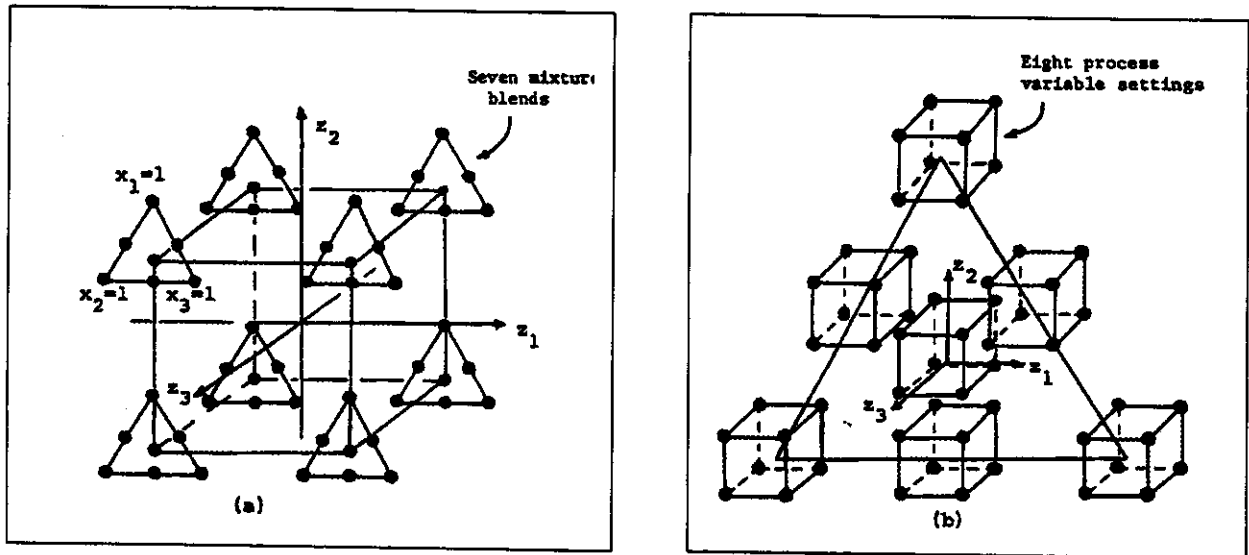


Figura 3 : Planejamentos para otimizar variáveis de processo e de mistura simultaneamente ⁵.

Realizando-se as estratégias sugeridas pelas Figuras 3 há um custo. Por razão desta randomização restrita, a análise estatística será mais complexa e um procedimento chamado análise “split-plot” precisa ser realizado. Trabalho no laboratório pode ser poupado, mas somente um maior conhecimento de estatística garante que a qualidade dos resultados se mantenha ^{12,13}.

Um modelo que envolve variáveis de processo e mistura simultaneamente pode ser obtido pela multiplicação do modelo bi-linear pelo modelo de mistura. Por exemplo,

utilizando o modelo bi-linear com efeitos de interação e o modelo linear de misturas, tem-se para duas variáveis de processo e três componentes de mistura a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \text{resposta} &= \text{eq 1} \times \text{eq 2} = \sum_{i=1}^3 \beta_i (\alpha_0 + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_{12} z_1 z_2) x_i \\ &= \sum_{i=1}^3 [\beta_i^0 x_i + \beta_i^1 x_i z_1 + \beta_i^2 x_i z_2 + \beta_i^{12} x_i z_1 z_2] , \end{aligned} \quad (5)$$

onde os termos cruzados em x_i e z_j representam efeitos de interação entre variáveis de processo e de mistura. A maneira de determinar os erros padrão destes parâmetros depende de como foram feitos os experimentos, completamente aleatórios ou aleatorizados em blocos.

Experimentos realizados de forma totalmente aleatória exigem uma ANOVA convencional, pois possuem apenas uma fonte de erro. Quando descrito no contexto do procedimento “split-plot”, o erro envolvendo a combinação de variáveis de processo é o erro “main-plot” e o erro presente entre as composições de mistura (ou unidades “sub-plot”) é o erro “sub-plot”. Esta situação corresponde à Figura 3a. Quando os papéis de blendas de misturas e variáveis de processo são trocados, como na Figura 3b as blendas de mistura são consideradas tratamentos de “main-plot” e as condições de processo são do “sub-plot”⁵. Contudo, o procedimento “split-plot” necessita de uma análise de variância mais sofisticada. As estimativas dos parâmetros na determinação do erro “main-plot” e “sub-plot” para um planejamento “split-plot” não são as mesmas. As sub-unidades dentro da mesma unidade não são tratadas em ordem aleatória e por isto existe correlação entre seus erros. Por outro lado, as unidades são tratadas aleatoriamente e as sub-unidades em diferentes unidades não têm erro correlacionado. Esta correlação normalmente é positiva

em experimentos de química como, por exemplo, no caso de “drift” em instrumentos analíticos. O fato é que o efeito “main-plot” é calculado pela média total das unidades. Na Figura 3a a unidade é composta das medidas de um triângulo. Como estas medidas não foram executadas de forma totalmente aleatória, uma vez que as condições de processo onde elas se encontram foram fixadas, a variância da soma dos erros contém uma contribuição positiva que depende das correlações entre estes erros. Esta contribuição aumenta a variância do efeito “main-plot” em relação a situação em que todas as medidas foram feitas aleatoriamente. Por outro lado, os efeitos “sub-plot” são calculados por diferenças e a contribuição devido à correlação entre os erros é negativa diminuindo a variância do efeito “sub-plot”, resultando em maior precisão para estes efeitos.

Vale notar, que o ganho de precisão representado pelo erro “sub-plot” ocorre justamente pelo sacrifício da precisão no erro “main-plot”. Um argumento análogo a este último serve para a interação “main-plot-sub-plot” cujos efeitos são mais precisos do que efeitos “main-plot”.

Muitos autores^{13,14} definem o erro “main-plot” como interação de tratamento de replicatas por “main-plot” (RM_{ij}) num modelo convencional de análise de variância.

$$Y_{ijk} = \mu + R_i + M_j + RM_{ij} + S_k + RS_{ik} + MS_{jk} + RMS_{ijk} + \varepsilon_{(ijk)}. \quad (6)$$

Na equação acima, Y_{ijk} é a observação na subunidade k que pertence a j -ésima unidade inteira (“main”) na i -ésima replicata. Além disto:

μ = média global;

R_i = efeito da i -ésima replicata: $i=1,2,\dots, r$ ($r = 2$ se foram feitas duplicatas);

M_j = efeito do j-ésimo tratamento “main-plot”: $j=1,2,\dots,p$ ($p = 4$ para um fatorial 2^2 , 8 para um fatorial 2^3 etc.);

S_k = efeito do k-ésimo tratamento “sub-plot”: $k=1,2,\dots,m$ (m é o número total de misturas);

RM_{ij} = efeitos de interação replicata - “main-plot”;

RS_{ik} = efeitos de interação replicata - “sub-plot”;

MS_{jk} = efeitos de interação de tratamentos “main-plot” por “sub-plot”;

RMS_{ijk} = efeitos de interação ternária replicata por “main-plot” por “sub-plot”;

$\varepsilon_{(ijk)}$ = erro associado com Y_{ijk} .

A análise de variância, ANOVA, na Tabela 1 corresponde ao modelo da Equação 6. Baseados nas expressões de mínimos quadrados esperados da Tabela 1 testes de hipótese concernindo os efeitos dos tratamentos “main-plot” (Z), os tratamentos “sub-plot” (X) e as interações de tratamento “main-plot” por “sub-plot” (ZX), respectivamente, envolvem a computação dos valores das razões F, $F = MQZ/MQRZ$, $F = MQX/MQRX$ e $F = MQZX/MQRZX$, e a comparação dos valores computados destas razões F contra os valores correspondentes de F tabelados. Vários autores, tais como Snedecor e Cochran¹⁵, Anderson e Bancroft¹⁶, Steele e Torrie¹⁷, questionam a presença do termo de interação replicata *versus* “sub-plot”, RS_{ik} , na Equação 6 particularmente quando o número de replicatas é pequeno. Recomendam que se retirem os termos RS_{ik} e RMS_{ik} da Equação 6 e os agreguem com ε_{ijk} para formar um termo de erro “sub-plot”. Com isto um teste mais eficaz dos efeitos de tratamento “sub-plot” pode ser obtido porque o termo agregado corresponde a um

número de graus de liberdade maior do que os termos MQRX e MQRZX. O novo modelo é:

$$Y_{ijk} = \mu + R_i + Z_j + RZ_{ij} + X_k + ZX_{jk} + \varepsilon_{ijk}, \quad (7)$$

onde $i = 1, 2, \dots, r$, $j = 1, 2, \dots, p$ e $k = 1, 2, \dots, m$. Nesta equação os fatores “main-plot” e “sub-plot” na equação 6 são substituídos por Z_j e X_k . Para este modelo a Tabela de ANOVA está indicada na Tabela 2. Testes envolvendo as médias quadráticas podem ser feitos para avaliar as significâncias dos tratamentos “main-plot”, “sub-plot” e suas interações.

Tabela 1: Formato ANOVA para o modelo convencional “split-plot” da Equação 6.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>
<i>Replicatas</i>	<i>(r-1)</i>	<i>MQR</i>
<i>Tratamentos “main-plot”</i>	<i>(p-1)</i>	<i>MQZ</i>
<i>Interações replicata x “main-plot”</i>	<i>(r-1) . (p-1)</i>	<i>MQRZ</i>
<i>Tratamentos “sub-plot”</i>	<i>(m-1)</i>	<i>MQX</i>
<i>Interações replicatas x “sub-plot”</i>	<i>(r-1) . (m-1)</i>	<i>MQRX</i>
<i>Interações “main-plot x sub-plot”</i>	<i>(p-1) . (m-1)</i>	<i>MQZX</i>
<i>Interações “main-plot x sub-plot” x replicatas</i>	<i>(r-1) . (p-1) . (m-1)</i>	<i>MQRZX</i>
<i>Erro</i>	<i>0</i>	<i>MQE</i>

Onde

r: replicatas

p: condições de processo

m: misturas

Tabela 2: ANOVA para o modelo “split-plot” da Equação 7. ⁵

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>
<i>Replicatas (R)</i>	$(r - 1)$	MQR
<i>“Main-plot” (Z)</i>	$(p - 1)$	MQZ
<i>“Main-plot Error” (RZ)</i>	$(r - 1)(p - 1)$	$MQRZ$
<i>“Sub-plot” (X)</i>	$(m - 1)$	MQX
<i>“Main-plot by sub-plot” (ZX)</i>	$(P - 1)(m - 1)$	$MQZX$
<i>Erro “sub-plot”</i>	$P(r - 1)(m - 1)$	MQE

Gráficos de probabilidade acumulada

Uma possível técnica usada para distinguir efeitos significativos de ruídos nos parâmetros calculados para o modelo por meio de regressão é o gráfico de probabilidade acumulada.

Espera-se que, na realização de experimentos, ocorram distribuições normais para todos os resultados devido aos erros aleatórios. Assim, quando se cria um modelo matemático para descrever a região experimental de interesse, naturalmente, no modelo poderão surgir parâmetros que simplesmente estão associados aos erros aleatórios. Desta forma, seguindo os erros uma distribuição normal, os parâmetros do modelo cujos valores populacionais são verdadeiramente zero devem seguir a mesma distribuição. Portanto, estes parâmetros, se lançados num gráfico em papel de probabilidade normal, devem seguir uma reta centrada em zero. Os efeitos significativos superam a dispersão por erro aleatório e não se incluem na reta que contém os parâmetros, pois não fazem parte da mesma distribuição.

Observe a Figura 4 onde os pontos sólidos representam valores significativos de efeitos e os pontos brancos efeitos que seguem uma distribuição aleatória.

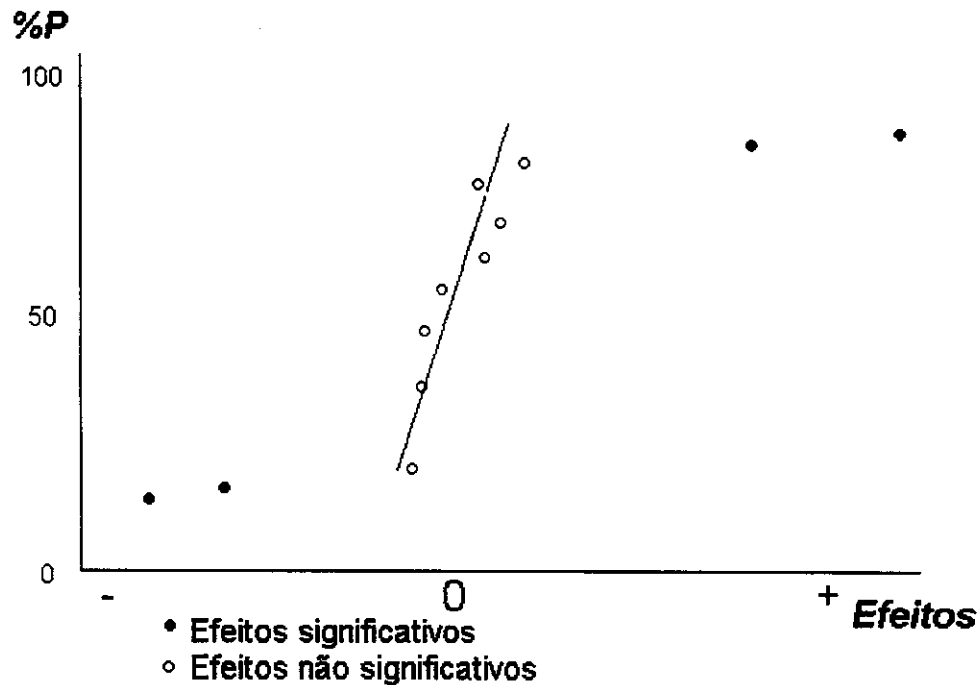


Figura 4 : Gráfico de probabilidade acumulada para efeitos significativos e não significativos.

Vale notar ainda um ponto importante, no método “split-plot” existem duas distribuições de erros: a “main-plot” e a “sub-plot”. Além disto para poder distinguir de forma correta parâmetros significativos e não-significativos os mesmos devem ser normalizados, ou seja, possuir pesos adequados. Sabe-se que uma estimativa da variância associada aos valores dos parâmetros do modelo pode ser dada por:

$$V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2, \quad (8)$$

onde σ^2 é a variância populacional. Esta equação tem somente uma fonte de erro e corresponde à situação em que todos os experimentos foram feitos de forma aleatória.

Uma estimativa dos elementos não significativos b_i pode ser obtida por:

$$[V(b)]_{ii} = (X^t X)_{ii}^{-1} \sigma^2 \approx b_i \quad (9)$$

A divisão das estimativas de b_i por elemento de $(X^t X)_{ii}^{-1}$ resultará numa estimativa de σ^2 .

$$\sigma^2 = b_i / (X^t X)_{ii}^{-1} \quad (10)$$

Caso existam s elementos de b julgados não significativos pode-se ter uma estimativa de σ^2 com s graus de liberdade.

Portanto, deve-se grafar os valores de σ^2 que são estimativas corrigidas com pesos adequados para os parâmetros calculados.

No contexto “split-plot” há realmente duas fontes de erro e a Equação 10 deve ser substituída por uma equação bem mais complexa. Esta complicação será discutida mais adiante.

Gráfico de distribuição de resíduos

Um modelo ajustado deve descrever de forma adequada os resultados experimentais da variável dependente que está sendo otimizada. Isto significa que os resíduos, diferença entre o valor da resposta experimental e o valor previsto, devem ter uma distribuição aleatória com comportamento normal. Caso os resíduos, ao invés de se distribuírem de forma aleatória, apresentem um padrão geométrico de distribuição com regiões concentrando resíduos negativos ou positivos, por exemplo observe a Figura 5, isto irá sugerir que o modelo adotado não é apropriado e existe evidência de falta de ajuste do modelo. Neste caso o modelo determinado deve ser rejeitado.

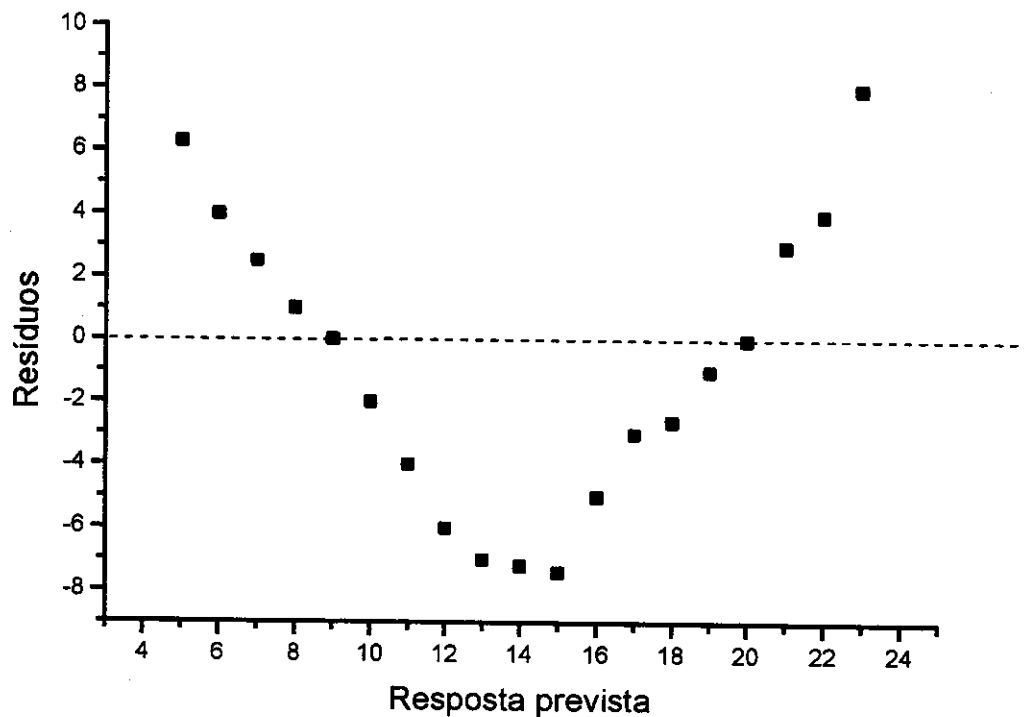


Figura 5: Gráfico de resíduos numa modelagem com falta de ajuste.

A Figura 6 mostra uma distribuição de resíduos com ajuste apropriado. Note que a distribuição é aleatória e que neste caso não existe evidência de falta de ajuste e o modelo obtido pela regressão pode ser aceito como adequado.

Assim sendo, o gráfico de resíduos é uma importante ferramenta estatística no auxílio da validação de modelos ajustados, especialmente nas situações onde replicatas não foram executadas e a análise de variância fornece informação limitada sobre a qualidade do modelo.

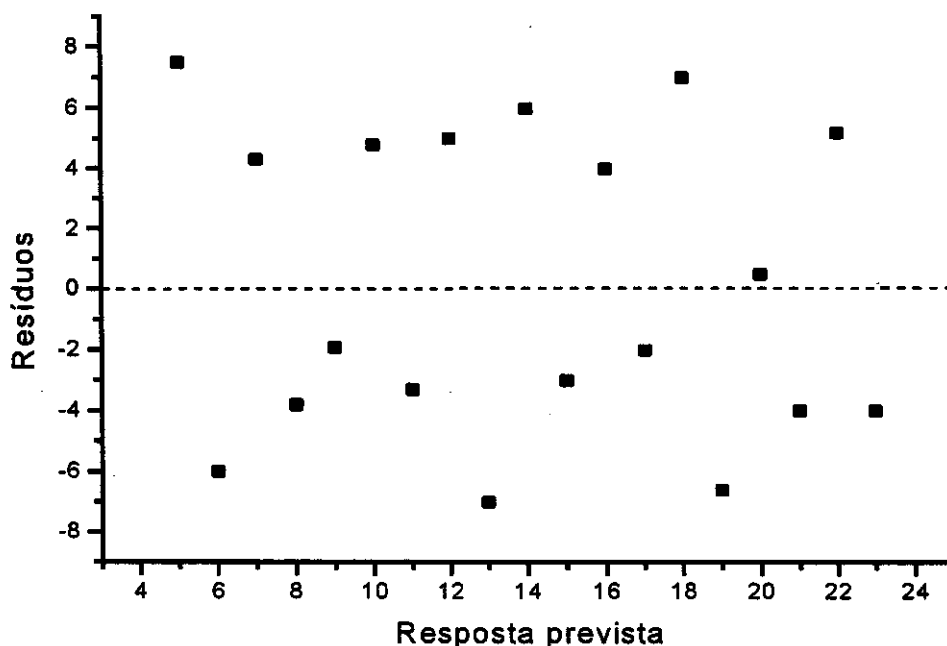


Figura 6 : Gráfico de distribuição de resíduos numa modelagem adequada.

Aplicações encontradas na literatura

O modelo “split-plot” já vem sendo utilizado em alguns países desenvolvidos, em várias áreas diferentes. A seguir estão descritas algumas das aplicações da metodologia “split-plot” encontradas na literatura científica.

Na agricultura foram encontradas centenas de aplicações para o modelo "split-plot". Normalmente blocos de terra foram subdivididos para estudo dos fatores de tratamento. Entre as aplicações cita-se, como um exemplo, o caso em que as respostas foram os volumes de colheita onde houve alteração da composição do solo (teor de K, Fe, sulfato, carbonato e material orgânico - variáveis de mistura) juntamente com a utilização de diferentes fertilizantes e defensivos - variáveis de processo¹⁸. Devido à extensão dos blocos e da grande variedade possível para as combinações das variáveis, utilizou-se o modelo "split-plot". O modelo também foi utilizado para estudos da ação de fertilizantes tanto na produção quanto para a determinação dos efeitos dos resíduos¹⁹. O tratamento envolveu também a aplicação de vários níveis de óxido de potássio (variável de mistura), em períodos de tempo diferentes por áreas de plantio (variáveis de processo). Não é objetivo deste trabalho fazer uma aplicação com blocos de unidades físicas, como blocos de terra. Por isto não serão discutidos mais exemplos deste tipo. Aplicações fora da área agrícola são muito menos freqüentes, porém mais relevantes para o químico. Na biologia²⁰ o modelo "split-plot" foi utilizado para análise apurada do efeito interativo de substâncias numa mistura definida. Utilizou-se citotoxinas *in vitro* para determinar a presença de misturas de micotoxinas de *Fusarium* em amostras de alimentos contaminados. Foram investigadas as interações entre cinco espécies de micotoxinas (variáveis de mistura) usando a inibição da síntese de DNA, sob diferentes condições de análise (variável de processo). Também se utilizou o modelo para estudos de drogas em farmácia. A pesquisa desenvolve formulações para drogas usando técnicas de extrusão e esferonização, que possui vários fatores críticos de processo. O material é afetado pelo nível de água (variável de mistura), temperatura da água, velocidade de extrusão e tempo de esferonização (variáveis de processo). Usando o modelo "split-plot" níveis otimizados foram alcançados

²¹. Outro exemplo ainda do uso do "split-plot" foi o estudo realizado para determinação do efeito da extrusão no cozimento de griz de milho para recuperação de micotoxinas Fumosinin B₁ (FB₁) ²². Amostras extrusadas e não extrusadas de milho foram analisadas para FB₁. Extrusão com cozimento resultou em maior perda de FB₁. Utilizou-se o modelo "split-plot" para o estudo da estabilidade da isoflavina durante o processo de extrusão de uma mistura de milho com feijão ²³. Este estudo possui como variáveis as temperaturas do processo, tempo de residência (variáveis de processo) e diferentes proporções entre os componentes e solventes utilizados (variáveis de mistura). O modelo "split-plot" também foi aplicado para avaliar como mudanças na dieta de bovinos (variáveis de mistura) com adição de aminoácidos (variáveis de processo), podem afetar a produtividade de carne ²⁴. Determinou-se também o aumento na produtividade de leite. Observou-se que com o complemento alimentar houve aumentos de produtividade.

Utilizou-se o método "split-plot" na fabricação de circuitos integrados pelo fato do processo ocorrer em várias etapas com muitas variáveis ²⁵ (variáveis de processo), além da composição das placas poder sofrer alterações (variáveis de mistura). O tratamento das placas de silício pode ocorrer em grupo ou de forma individual. Devido a estas características foi importante determinar como alterações na forma de processamento e recobrimento poderiam interferir nos circuitos integrados.

Numa busca em bancos de dados de informação química encontrou-se somente a aplicação descrita na referência 26. Justamente uma aplicação realizada no Instituto de Química da UNICAMP. O modelo experimental "split-plot" foi utilizado para a otimização de um procedimento catalítico para a determinação de Cr (VI) ²⁶. Este procedimento baseado na reação de oxidação de o-dianisidina com peróxido de hidrogênio em meio

pouco ácido foi otimizado com respeito a ambos, reagentes (HCl, H₂O₂ e o-dianisidina - variáveis de processo) e composição do solvente (mistura de água, acetona e N,N-dimetilformamida - variáveis de mistura), com a meta de alcançar alta sensibilidade. O modelo experimental "split-plot" permitiu variar simultaneamente fatores de processo e mistura, usando uma superfície de resposta aproximada. Dez experimentos de misturas foram randomizados em cada uma das combinações dos níveis de fatores de processo e a análise de erro foi feita usando aproximação "split-plot". A melhor mistura e combinação de níveis das variáveis de processo resultaram num aumento significativo da sensibilidade comparada ao procedimento similar descrito na literatura.

CAPÍTULO III - O PROGRAMA

Organização, regressão e ANOVA

A Figura 7 mostra a estrutura do programa com as várias etapas que ele realiza. As etapas principais, de maior importância, são a organização das matrizes, a regressão e a análise de variância. O código fonte do programa é apresentado no ANEXO A.

A organização das matrizes é necessária tanto para o cálculo de regressão quanto para a análise de variância. Conforme o modelo selecionado pelo usuário para regressão, novas colunas são adicionadas à matriz de planejamento. As mudanças realizadas na matriz de planejamento são feitas pela escolha do modelo para variáveis de mistura e de processo. São as alterações realizadas na matriz de planejamento que determinam se a regressão será feita usando o modelo linear, bi-linear, quadrático etc.

O programa oferece as seguintes possibilidades de combinação de modelos.

Modelo para as variáveis de processo	Modelo para as variáveis de mistura
Linear	Linear
Linear	Quadrático
Linear	Cúbico Especial
Bi-linear	Linear
Bi-linear	Quadrático
Bi-linear	Cúbico Especial

O modelo matricial adotado para qualquer regressão realizada pelo programa é:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y}, \quad (11)$$

onde $\mathbf{b}$ é a matriz que contém os coeficientes da regressão;

$\mathbf{X}$ é a matriz de planejamento para o modelo escolhido;

y é a matriz contendo as respostas;

X^t é a matriz transposta de X .

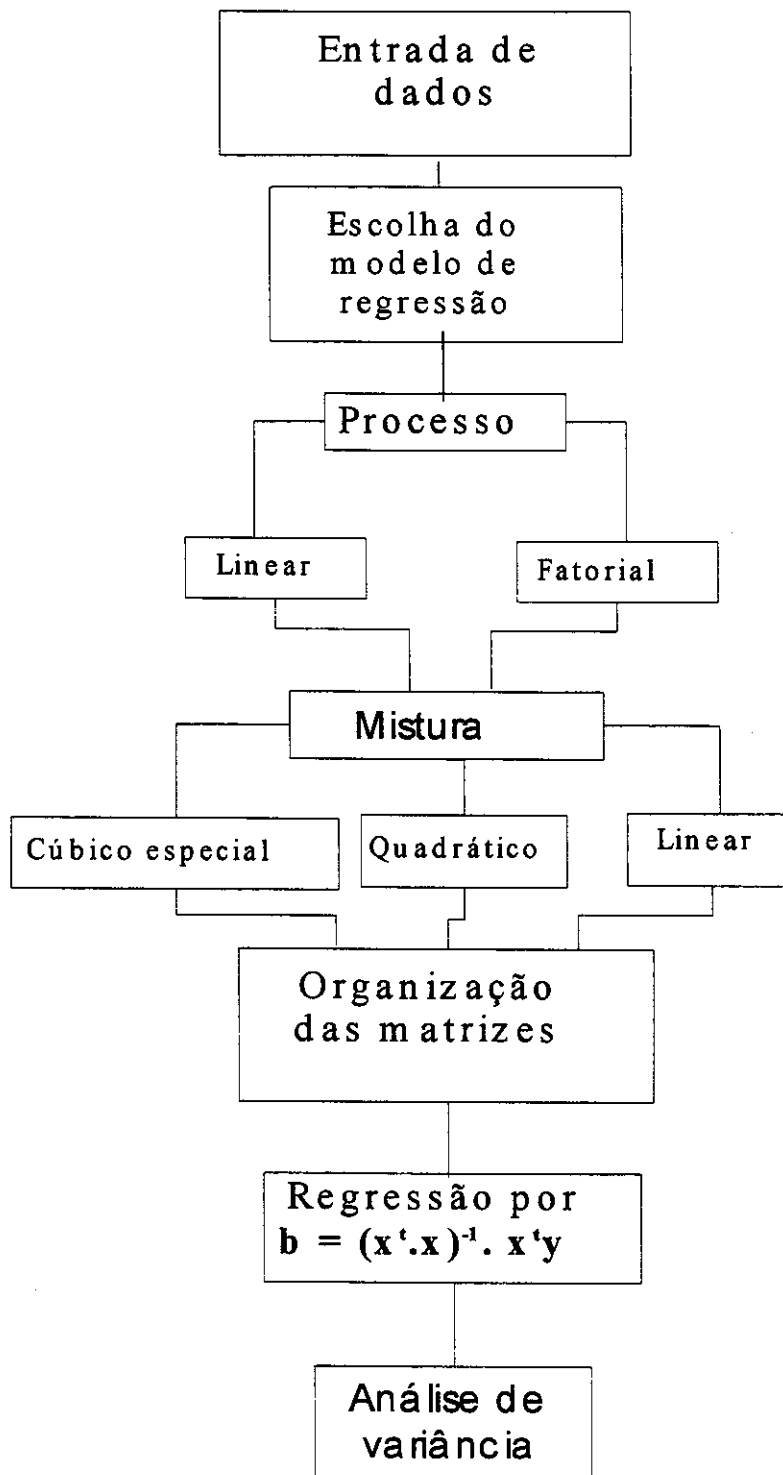


Figura 7: Representação das etapas do programa.

Basicamente as operações realizadas pelo programa são a multiplicação, a transposição e a inversão de matrizes. O produto e a transposição de matrizes são realizados com ferramentas inclusas no compilador Fortran90, já a inversão é realizada com a sub-rotina GAUSSJ ²⁷ que utiliza o método “pivô”. Para a precisão e dimensão das matrizes normalmente utilizadas aqui em aplicações “split-plot”, a inversão pelo método “pivô” mostrou-se adequada. Para verificar a confiabilidade da sub-rotina GAUSSJ foram realizados testes com os programas MATLAB® e Octave e os resultados foram idênticos.

Para realizar a análise de variância os dados das respostas precisam ser reorganizados várias vezes. Isto gera um fator de complicação para o programa. É necessário, a partir da matriz planejamento, identificar os experimentos, por exemplo, de mesmas condições de processo, de mesma replicata e de mesma composição de mistura. Para tanto novas matrizes são geradas contendo informações de localização dos experimentos e de resultados calculados a partir destes dados.

A análise de variância possui várias etapas. Normalmente para os cálculos envolvidos em cada etapa faz-se necessário reestruturar a matriz resposta.

Média quadrática das replicatas

A soma quadrática (SQ_{replic}) das replicatas é calculada inicialmente fazendo a média das replicatas (primeiras replicatas, segundas replicatas e assim sucessivamente) e somando-se o quadrado da diferença entre elas e a média global. Este resultado deve ser multiplicado pelo número de composições de mistura (m) e pelo número de condições de processo (p).

$$SQ_{\text{replic}} = [(\bar{y}_{1..} - \bar{y}_{...})^2 + (\bar{y}_{2..} - \bar{y}_{...})^2 + \dots + (\bar{y}_{r..} - \bar{y}_{...})^2](m.p), \quad (12)$$

onde

$\bar{y}_{...}$ = média global das respostas;

$i = 1, 2, 3, \dots, r$ (replicatas);

$j = 1, 2, 3, \dots, p$ (condições de processo);

$k = 1, 2, 3, \dots, m$ (misturas).

A média quadrática (MQ) é calculada pela razão da soma quadrática e o número de graus de liberdade (GL) de cada termo. O número de graus de liberdade para o termo replicata será o número de replicatas (r) diminuído em uma unidade.

$$MQR = SQ_{\text{replic}} / (r - 1) \quad (13)$$

Média quadrática “Main-plot”

Para o cálculo da $SQ_{\text{main-plot}}$ é necessário calcular a média dos resultados de cada unidade (condição de processo na Figura 3a). Após isto, realiza-se a somatória do quadrado da diferença entre cada média e a média global, e este resultado deverá ser multiplicado pelo número de replicatas (r) e composições (m).

$$SQ_{\text{main-plot}} = [(\bar{y}_{.1.} - \bar{y}_{...})^2 + (\bar{y}_{.2.} - \bar{y}_{...})^2 + \dots + (\bar{y}_{.p.} - \bar{y}_{...})^2](r.m) \quad (14)$$

O valor da média quadrática correspondente, MQZ, para este caso vem da razão com os graus de liberdade (GL) do mesmo termo que é igual ao número de condições de processo diminuído de uma unidade ($p - 1$).

$$MQZ = SQ_{\text{main-plot}} / (p - 1) \quad (15)$$

Média quadrática “Sub-plot”

O cálculo da $SQ_{\text{sub-plot}}$ é feito pela soma do quadrado da diferença entre a média global e a média das respostas de cada composição de mistura, sendo este valor multiplicado pelo número de replicatas (r) e condições de processo (p).

$$SQ_{\text{sub-plot}} = [(\bar{y}_{..1} - \bar{y}_{...})^2 + (\bar{y}_{..2} - \bar{y}_{...})^2 + \dots + (\bar{y}_{..m} - \bar{y}_{...})^2] (r \cdot p) \quad (16)$$

A média quadrática (MQX) é calculada por:

$$MQX = SQ_{\text{sub-plot}} / (GL) = SQ_{\text{sub-plot}} / (m - 1) . \quad (17)$$

Média quadrática da interação replicata – “main-plot”

A soma quadrática (SQ_{mpe}) é calculada pela expressão

$$SQ_{\text{mpe}} = \left[\sum_i^r \sum_j^p (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...})^2 \right] \cdot m \quad , \quad (18)$$

onde

$\bar{y}_{ij.}$ = média da i -ésima replicata de todas as composições numa j -ésima condição de processo;

$\bar{y}_{i..}$ = média da i-ésima replicata de todas as composições em todas as condições de processo;

$\bar{y}_{.j.}$ = média de todas as composições e replicatas na j-ésima condição de processo;

$\bar{y}_{...}$ = média global.

A média quadrática (MQRZ) será dada por:

$$\text{MQRZ} = \text{SQ}_{\text{mpe}} / \text{GL} = \text{SQ}_{\text{mpe}} / [(r - 1) \cdot (p - 1)] . \quad (19)$$

Média quadrática da interação “main-plot” - “sub-plot”

A soma quadrática (SQ_{mspi}) é a dada pela expressão:

$$\text{SQ}_{\text{mspi}} = \sum_j^p \sum_h^m (\bar{y}_{.jk} - \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...k} + \bar{y}_{...})^2 \cdot r , \quad (20)$$

onde

$\bar{y}_{.jk}$ = média das replicatas na j-ésima condição de processo e k-ésima composição de mistura;

$\bar{y}_{.j.}$ = média de todas as composições e replicatas na j-ésima condição de processo;

$\bar{y}_{...k}$ = média de todos os tratamentos e replicatas na k-ésima composição de mistura;

$\bar{y}_{...}$ = média global.

A média (MQZX) quadrática será dada por:

$$MQZX = SQ_{mspi} / GL = SQ_{mspi} / (p-1).(m-1). \quad (21)$$

Soma quadrática total (SQ_{total})

A soma quadrática total é fornecida pela expressão:

$$SQ_{total} = \sum_i^r \sum_j^p \sum_k^m (y_{ijk} - \bar{y}_{...})^2, \quad (22)$$

para qual

n = número total de respostas;

$\bar{y}_{...}$ = média global.

A média quadrática (MQ_{total}) será

$$MQ_{total} = SQ_{total} / (n - 1). \quad (23)$$

Erro "Sub-plot"

A soma quadrática deste termo é dada pela diferença entre a SQ_{total} e a somatória das outras somas quadráticas.

$$SQ_{sub-plot \text{ error}} = SQ_{total} - (SQ_{replic} + SQ_{main-plot} + SQ_{sub-plot} + SQ_{mpe} + SQ_{mspi}) \quad (24)$$

A média quadrática do erro "sub-plot" será dada por:

$$MQE = SQ_{sub-plot \text{ error}} / GL = SQ_{sub-plot \text{ error}} / [p(r - 1).(m - 1)]. \quad (25)$$

Operação do programa

O programa foi escrito em Fortran90 e pode ser representado pelo esquema da Figura 7.

Entrada de dados

A entrada dos dados no programa ocorre por arquivos com planejamento e respostas e através de opções que têm que ser feitas de acordo com o planejamento realizado e o tipo de modelo a ser ajustado.

Matriz de planejamento e resposta

A construção da matriz de planejamento é muito importante, pois é a sua forma de organização que possibilita a execução correta dos cálculos pelo programa. Para exemplificar o uso do programa serão utilizados dados da referência 5, cujo planejamento está indicado na Figura 8.

Neste planejamento há duas variáveis de processo z_1 e z_2 em dois níveis cada (+1 e -1). Este é um ponto importante. O programa foi criado para operar com até três variáveis de processo e de mistura, sendo que as variáveis de processo são escalonadas em dois níveis: alto (+1) e baixo (-1). Observando o planejamento percebe-se que três componentes de mistura estão envolvidos (x_1 , x_2 e x_3). Em cada vértice dos triângulos, representando o planejamento de mistura, há um componente de mistura puro.

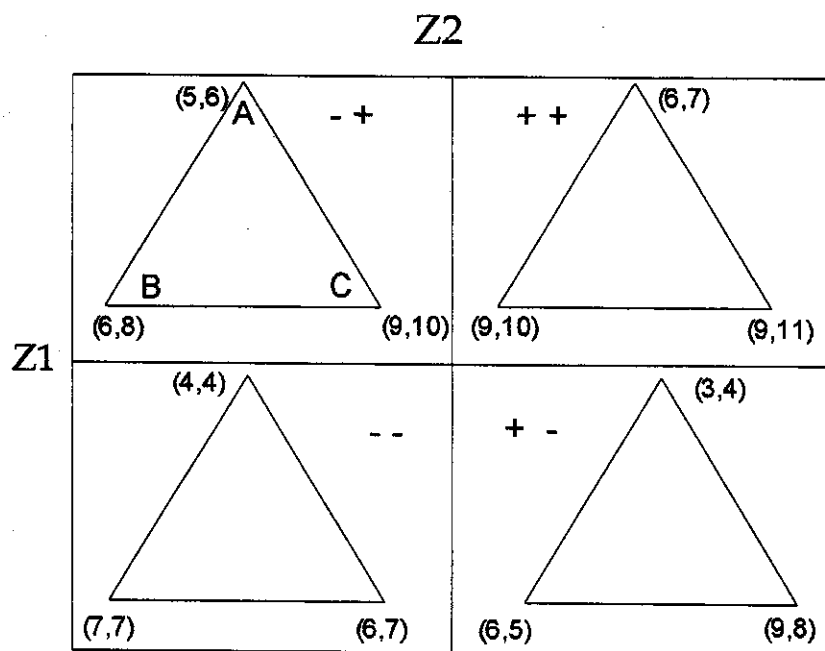


Figura 8: Planejamento “split-plot” para três variáveis de mistura e duas de processo⁵.

Em cada vértice dos triângulos há dois valores que representam as respostas obtidas em cada experimento nas condições indicadas pelo planejamento. Existem dois valores em cada vértice porque os experimentos foram feitos em duplicatas.

Para criar a matriz de planejamento há algumas regras. As primeiras colunas da matriz de planejamento são reservadas para as variáveis de processo e contêm seus valores normalizados. As subseqüentes colunas serão usadas para as informações sobre as composições de misturas usadas. Dentro do quadrante (- +) foram realizados seis experimentos (considerando duplicatas). O primeiro experimento será representado por:

1	-1	1	1	0	0
↓	↓	↓	↓	↓	↓
número do experimento	valor de z_1	valor de z_2	componente x 1	componente x 2	componente x 3

O quadrante (- +) será representado por:

A	1	-1	1	1	0	0	1a replicata
A	2	-1	1	1	0	0	2a replicata
B	3	-1	1	0	1	0	1a replicata
B	4	-1	1	0	1	0	2a replicata
C	5	-1	1	0	0	1	1a replicata
C	6	-1	1	0	0	1	2a replicata

Vale notar que os experimentos realizados em replicata devem ser agrupados em sequência. Para escrever os dados do planejamento do quadrante (++) deve-se ter o cuidado de seguir o mesmo padrão adotado no quadrante (- +), seguindo a mesma sequência no triângulo.

Quadrante (+ +)

A	7	1	1	1	0	0	1a replicata
A	8	1	1	1	0	0	2a replicata
B	9	1	1	0	1	0	1a replicata
B	10	1	1	0	1	0	2a replicata
C	11	1	1	0	0	1	1a replicata
C	12	1	1	0	0	1	2a replicata

O mesmo padrão deve ser seguido para os outros quadrantes do planejamento.

Obtendo-se a matriz de planejamento completa representada a seguir.

A	1	-1	1	1	0	0	1a replicata
A	2	-1	1	1	0	0	2a replicata
B	3	-1	1	0	1	0	1a replicata
B	4	-1	1	0	1	0	2a replicata
C	5	-1	1	0	0	1	1a replicata
C	6	-1	1	0	0	1	2a replicata
A	7	1	1	1	0	0	1a replicata
A	8	1	1	1	0	0	2a replicata
B	9	1	1	0	1	0	1a replicata
B	10	1	1	0	1	0	2a replicata
C	11	1	1	0	0	1	1a replicata
C	12	1	1	0	0	1	2a replicata
A	13	-1	-1	1	0	0	1a replicata
A	14	-1	-1	1	0	0	2a replicata
B	15	-1	-1	0	1	0	1a replicata
B	16	-1	-1	0	1	0	2a replicata
C	17	-1	-1	0	0	1	1a replicata
C	18	-1	-1	0	0	1	2a replicata
A	19	1	-1	1	0	0	1a replicata
A	20	1	-1	1	0	0	2a replicata
B	21	1	-1	0	1	0	1a replicata
B	22	1	-1	0	1	0	2a replicata
C	23	1	-1	0	0	1	1a replicata
C	24	1	-1	0	0	1	2a replicata

A matriz com respostas deve conter o número do experimento e as respostas referentes, quando houver mais de um tipo de resposta, cada tipo deve ser colocado numa coluna. No exemplo dado a matriz de resposta será:

Número do experimento	Resposta
1	5
2	6
3	6
4	8
5	9
6	10
7	6
8	7
9	9
10	10
11	9
12	11
13	4
14	4
15	7
16	7
17	6
18	7
19	3
20	4
21	6
22	5
23	9
24	8

Para criar as matrizes de planejamento e resposta pode-se utilizar uma planilha como Excel[®] que facilita a inserção de dados repetitivos. Terminada a matriz ela deve ser copiada e colada num editor de texto simples como o EDIT do MSDOS[®], BLOCO de NOTAS[®] ou WORDPAD[®]. O arquivo deve ser salvo com um nome, sendo que sua extensão também fará parte do nome.

Utilização do Programa

Criados os arquivos contendo o planejamento e os valores das respostas, os mesmos devem ser salvos na pasta que contém o programa que realiza os cálculos do método “split-

plot". Este programa chama-se SPLOT.exe . Para executar o programa acesse o MSDOS e através dele a pasta onde o programa se encontra, digite splot, como a seguir:

```
C:\ SP\ splot
```

será mostrada a tela :

```
***   QUAL O TIPO DE MODELO   ***  
  
***  VARIÁVEIS DE PROCESSO: DIGITE      1  
***  MISTURAS: DIGITE 2  
***  SPLIT-PLOT: DIGITE 3.
```

Para o método "split-plot" digite 3 e pressione a tecla ENTER . As opções 1 e 2 permitem execução de cálculos envolvendo exclusivamente variáveis de processo ou de mistura, como é feito pelos programas MODREG e MIXREG ¹. A seguinte tela será visualizada:

```
*****  
!                                     !  
!                               SPLIT-PLOT                               !  
!                                     !  
!                               INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP           !  
!                                     !  
*****
```

NOME DO ARQUIVO CONTENDO A MATRIZ DE PLANEJAMENTO

Neste exemplo a matriz de planejamento criada chama-se plan.txt e a de resposta resp.txt.

Após digitar cada nome tecle ENTER.

NOME DO ARQUIVO CONTENDO A MATRIZ DE PLANEJAMENTO

plan.txt

NOME DO ARQUIVO COM OS VALORES DAS RESPOSTAS

resp.txt

O programa solicitará o nome para um arquivo de saída que conterá todas as informações relevantes calculadas. Neste exemplo o arquivo de saída chama-se out1.txt .

NOME DO ARQUIVO DE SAIDA

out1.txt

O programa solicitará informações a respeito do planejamento. A resposta fornecida a cada pergunta deve respeitar o planejamento adotado.

*** TIPOS DE RESPOSTAS DIFERENTES.....: 1

*** NUMERO DE VARIAVEIS DE PROCESSO <1 - 3>.:2

*** NUMERO DE COMPONENTES DA MISTURA <2 - 3>.:3

*** NUMERO TOTAL DE ENSAIOS.....: 24

*** NUMERO DE MISTURAS COM DIFERENTES COMPOSICOES.....: 3

Na tela será impressa uma lista contendo os dados de entrada com o planejamento e as respostas. As primeiras colunas conterão os valores das respostas, no exemplo apenas uma, e as últimas os valores das variáveis de processo e de mistura:

DADOS DE ENTRADA

RESPOSTA E MATRIZ DE PLANEJAMENTO

1	5.00000	-1.00000	1.00000	1.00000	.00000	.00000
2	6.00000	-1.00000	1.00000	1.00000	.00000	.00000
3	6.00000	-1.00000	1.00000	.00000	1.00000	.00000
4	8.00000	-1.00000	1.00000	.00000	1.00000	.00000
5	9.00000	-1.00000	1.00000	.00000	.00000	1.00000
6	10.00000	-1.00000	1.00000	.00000	.00000	1.00000
7	6.00000	1.00000	1.00000	1.00000	.00000	.00000
8	7.00000	1.00000	1.00000	1.00000	.00000	.00000
9	9.00000	1.00000	1.00000	.00000	1.00000	.00000
10	10.00000	1.00000	1.00000	.00000	1.00000	.00000
11	9.00000	1.00000	1.00000	.00000	.00000	1.00000
12	11.00000	1.00000	1.00000	.00000	.00000	1.00000
13	4.00000	-1.00000	-1.00000	1.00000	.00000	.00000
14	4.00000	-1.00000	-1.00000	1.00000	.00000	.00000
15	7.00000	-1.00000	-1.00000	.00000	1.00000	.00000
16	7.00000	-1.00000	-1.00000	.00000	1.00000	.00000
17	6.00000	-1.00000	-1.00000	.00000	.00000	1.00000
18	7.00000	-1.00000	-1.00000	.00000	.00000	1.00000
19	3.00000	1.00000	-1.00000	1.00000	.00000	.00000
20	4.00000	1.00000	-1.00000	1.00000	.00000	.00000
21	6.00000	1.00000	-1.00000	.00000	1.00000	.00000
22	5.00000	1.00000	-1.00000	.00000	1.00000	.00000
23	9.00000	1.00000	-1.00000	.00000	.00000	1.00000
24	8.00000	1.00000	-1.00000	.00000	.00000	1.00000

O programa solicitará primeiramente o modelo adotado para as variáveis de processo. Neste caso irá se adotar o modelo bi-linear para variáveis de processo:

QUAL O MODELO PARA AS VARIÁVEIS DE PROCESSO ?

LINEAR - DIGITE 1

BI-LINEAR - DIGITE 2

Em seguida o programa solicitará o modelo para variáveis de mistura, neste caso irá se adotar o modelo linear.

QUAL O MODELO PARA AS VARIÁVEIS DE MISTURA ?

LINEAR - DIGITE 1

QUADRATICO - DIGITE 2

CUBICO ESPECIAL - DIGITE 3

1

O programa irá imprimir o resultado da modelagem para o polinômio ajustado.

RESULTADO DA MODELAGEM

COEFICIENTES DO POLINOMIO AJUSTADO

1	4.87500
2	7.25000
3	8.62500
4	.12500
5	.25000
6	.62500
7	1.12500
8	1.00000
9	1.12500
10	.37500
11	1.00000
12	-.37500

Os valores de 1 a 12 representam a sequência padrão adotada para os parâmetros de regressão, neste caso, à sequência a seguir:

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + (b_4x_1 + b_5x_2 + b_6x_3)z_1 + (b_7x_1 + b_8x_2 + b_9x_3)z_2 + (b_{10}x_1 + b_{11}x_2 + b_{12}x_3)z_1z_2.$$

Em seguida serão impressos os valores previstos através do modelo criado, as respostas reais e as diferenças entre eles, ou seja, os resíduos.

ENSAIO	RESPOSTA	RESPOSTA PREVISTA	RESIDUO
1	5.00000	5.50000	-0.50000
2	6.00000	5.50000	0.50000
3	6.00000	7.00000	-1.00000
4	8.00000	7.00000	1.00000
5	9.00000	9.50000	-0.50000
6	10.00000	9.50000	0.50000
7	6.00000	6.50000	-0.50000
8	7.00000	6.50000	0.50000
9	9.00000	9.50000	-0.50000
10	10.00000	9.50000	0.50000
11	9.00000	10.00000	-1.00000
12	11.00000	10.00000	1.00000
13	4.00000	4.00000	0.00000
14	4.00000	4.00000	0.00000
15	7.00000	7.00000	0.00000
16	7.00000	7.00000	0.00000
17	6.00000	6.50000	-0.50000
18	7.00000	6.50000	0.50000
19	3.00000	3.50000	-0.50000
20	4.00000	3.50000	0.50000
21	6.00000	5.50000	0.50000
22	5.00000	5.50000	-0.50000
23	9.00000	8.50000	0.50000
24	8.00000	8.50000	-0.50000

O programa imprimirá o gráfico normal das estimativas ou gráfico de probabilidade acumulada dos coeficientes corrigidos, onde Y representa a probabilidade acumulada e X os valores dos parâmetros calculados.

GRAFICO NORMAL DAS ESTIMATIVAS

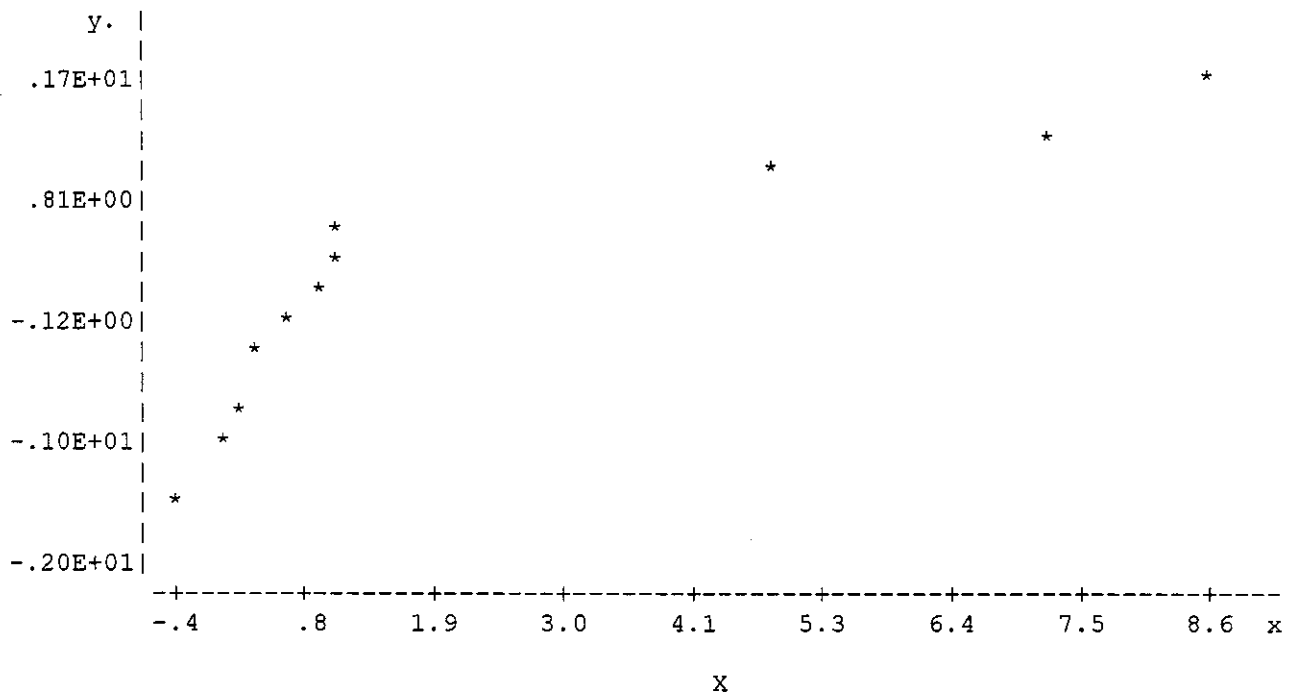


Figura 9 : Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x).

O programa irá imprimir o gráfico de resíduos *versus* a resposta prevista, onde “y” representa os resíduos e “x” as respostas previstas.

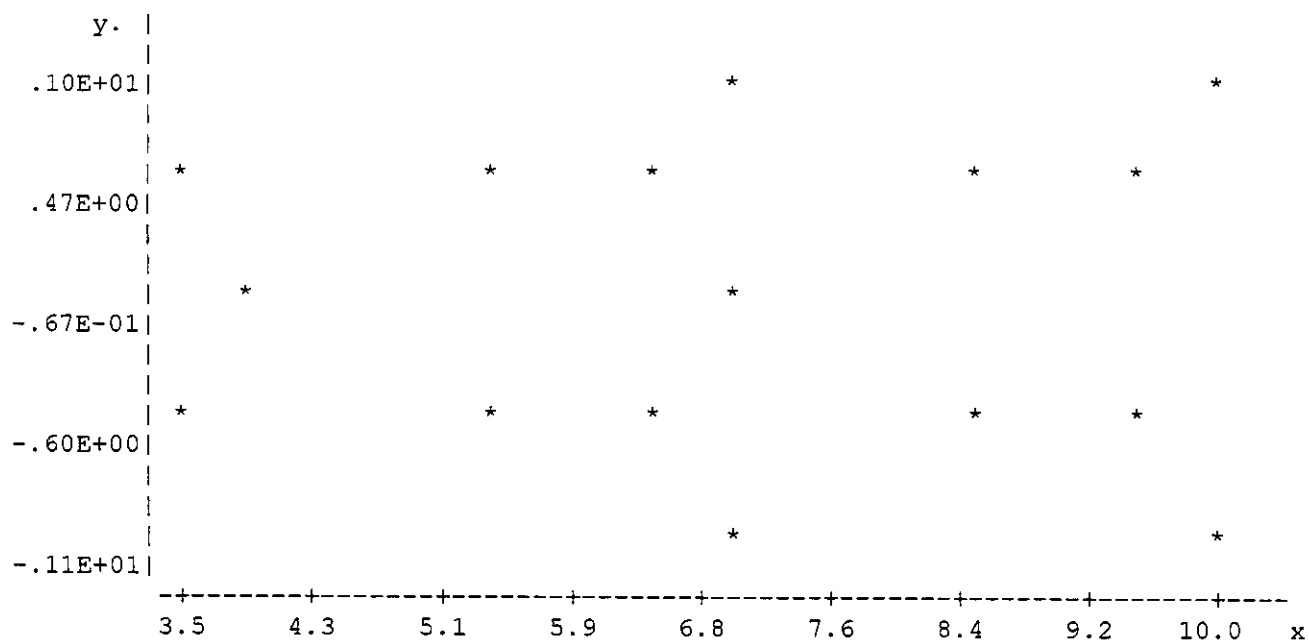


Figura 10 : Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x).

Por fim o programa imprimirá todo o cálculo de análise de variância para o método “split-plot”.

.....
 ANOVA

FONTE	SS	DF	MS	F
REP	2.6667	1	2.6667	
MAIN-PLOT	33.5000	3	11.1667	11.17
MAIN-PLOT				
ERROR	3.0000	3	1.0000	
SUB-PLOT	57.5834	2	28.7917	98.70
MAIN-BY SUB-PLOT				
INTERACTION	8.7500	6	1.4583	5.00
SUBPLOT ERROR	2.3333	8	0.2917	

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O programa foi testado com três conjuntos de dados: dois presentes na referência 5 e outro da referência 26. Apesar dos dois conjuntos de dados da referência 5 somente servirem para testar o funcionamento correto do programa, o conjunto de dados da referência 26, sendo dados reais em duplicatas, permite investigar a importância de fazer replicatas para todos os ensaios.

Conjuntos de dados utilizados nos testes do programa

A Tabela 3 contém os resultados de ANOVA para o primeiro conjunto de dados da referência 5 calculados pelo programa desenvolvido e da própria referência. Este conjunto de dados provém de experimentos realizados com três componentes de mistura combinados com duas variáveis de processo em dois níveis distintos. Comparando-se os dados da Tabela 3 é possível perceber que os resultados obtidos com o programa são idênticos àqueles da referência 5.

O programa desenvolvido neste trabalho também fornece os parâmetros da regressão multivariada (Tabela 4). Nota-se, por comparação dos dados da Tabela 4 e os da referência 5 (inclusos na Tabela 4) que os resultados são iguais.

A Tabela 5 traz os resultados calculados pelo programa para o segundo conjunto de dados da referência 5 além dos resultados da própria referência. Estes provém de experimentos realizados para produção de vinil para assentos de automóveis. Foram usados três plastificantes (componentes de mistura) e duas condições de processo (taxa de extrusão

e temperatura de secagem). Por comparação com a Tabela 7 da referência 5 percebe-se que os resultados são exatamente concordantes.

Tabela 3 : Resultados calculados pelo software para o primeiro conjunto de dados da referência 5 e resultados da Tabela 4 desta referência.

FONTE	PROGRAMA				REFERÊNCIA (5) (Tabela 4)		
	SQ	GL	MQ	F	GL	MQ	F
REP	2,6667	1	2,6667		1	2,6667	
MAIN-PLOT	33,5	3	11,1667	11,17	3	11,1667	11,17
MAIN-PLOT ERROR	3,00	3	1,0000		3	1,0000	
SUB-PLOT	57,5834	2	28,7917	98,71	2	28,7917	98,70
MAIN-BY SUB-PLOT INTERACTION	8,75	6	1,4583	5,00	6	1,4583	5,00
SUBPLOT ERROR	2,3333	8	0,2917		8	0,2917	

Tabela 4: Coeficientes de regressão fornecidos pelo programa para o primeiro (a) e segundo (b) conjuntos de dados da referência 5 e dados da própria referência (c) e (d).

Programa		Referência	
a)	b)	c)	d)
4,875	15,94	4,875	15,94
7,250	14,44	7,250	14,44
8,625	-16,75	8,625	-16,75
0,125	0,26	0,125	0,26
0,250	1,26	0,250	1,26
0,625	-0,70	0,625	-0,70
1,125	2,95	1,125	2,95
1,000	-0,55	1,000	-0,55
1,125	-2,82	1,125	-2,82
0,375	-0,57	0,375	-0,57
1,000	-1,57	1,000	-1,57
-0,375	2,31	-0,375	2,31

Tabela 5 : Resultados da ANOVA calculados pelo software para o segundo conjunto de dados da referência 5 e dados da Tabela 7 própria referência

FONTE	Programa				Referência (5) (Tabela 7)	
	SQ	GL	MQ	F	SQ	GL
REP	13,225	1	13,225		13,225	1
MAIN-PLOT	66,475	3	22,158	8,89	66,475	3
MAIN-PLOT						
ERROR	7,475	3	2,491		7,475	3
SUB-PLOT	226,85	4	56,712	70,89	226,85	4
MAIN-BY SUB-PLOT						
INTERACTION	25,15	12	2,095	2,62	25,15	12
SUBPLOT ERROR	12,799	16	0,799		12,799	16
TOTAL	351,98	39				

O modelo experimental "split-plot" foi utilizado para a otimização de um procedimento catalítico para a determinação de Cr (VI) ²⁶, como já explicado anteriormente. Os experimentos foram realizados em duplicatas, sendo no total realizados 160. Uma representação da estratégia utilizada está indicada na Figura 11.

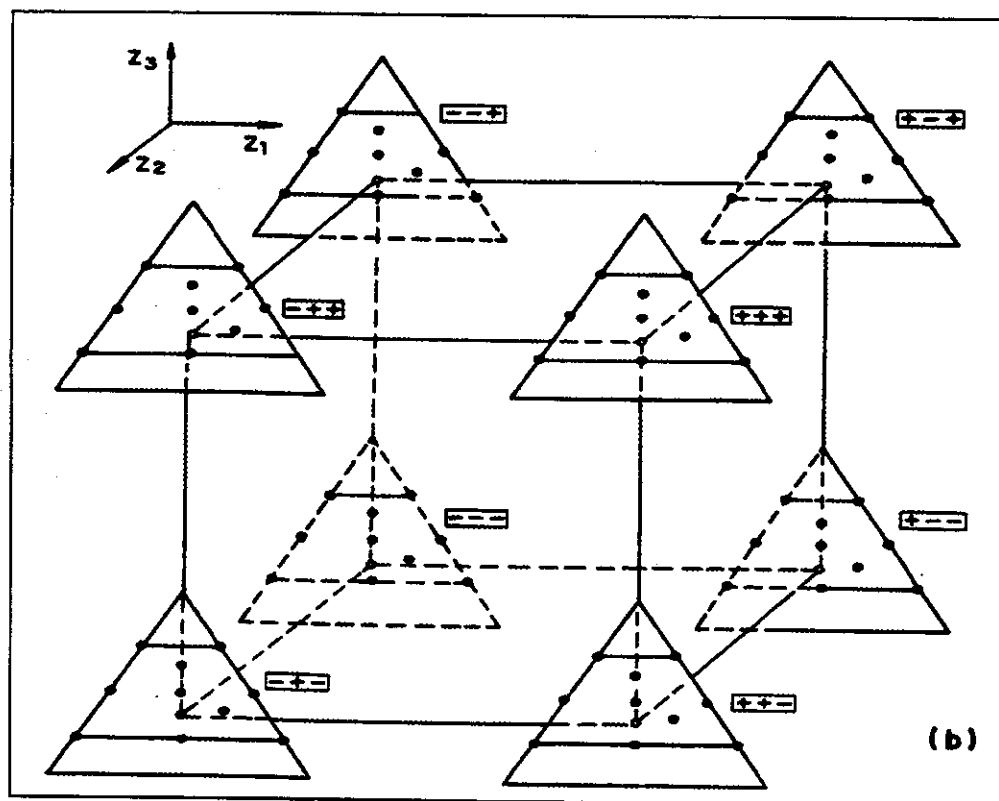


Figura 11: Planejamento "split-plot" com variáveis de processo representadas pelas arestas do cubo e em seus vértices as combinações de misturas utilizadas.

Os resultados obtidos pelo programa e fornecidos pela referência 26 para a análise de variância estão, respectivamente, na Tabela 6 e 8. A Tabela 7 traz os resultados das somas quadráticas obtidas utilizando-se a planilha Excel®.

Tabela 6: Anova calculada pelo programa “split-plot” desenvolvido neste trabalho.

FONTE	SQ	GL	MQ	F
REP	0,0064	1	0,0064	
MAIN-PLOT	1,7224	7	0,2461	283
MAIN-PLOT				
ERROR	0,0061	7	0,0008	
SUB-PLOT	6,9922	9	0,7691	2322
MAIN-BY SUB-PLOT				
INTERACTION	1,3497	63	0,0214	64
SUBPLOT ERROR	0,0241	72	0,0003	
TOTAL	10,1009	159		

Tabela 7: Anova calculada utilizando-se Excel®.

Fonte	SQ
Replicatas	0,0064
Main-plot(z)	1,7224
Main-plot error(RZ)	0,0061
Sub-plot(X)	6,9922
Main subplot interaction	1,3497
Subplot error	0,0241
Total	10,1009

Tabela 8: Anova fornecido pela referência 26.

Fonte	GL	SQ	MQ
Replicatas	1	0,0045	0,0045
Main-plot(Z)	7	1,7322	0,2474
Main-plot error(RZ)	7	0,0039	0,0006
Sub-plot(X)	9	6,9664	0,7740
Interaction(ZX)	63	1,3615	0,0210
Subplot error(E)	72	0,0281	0,0004
Total	159	10,0967	

Observando os dados da Tabela 6, 7 e 8 verifica-se que há concordância exata entre os dados calculados pelo programa e pelo Excel®. Em comparação com os dados da referência 26 notam-se pequenas variações que podem ser atribuídas a várias fontes: erros de digitação no trabalho publicado, de arredondamento etc.

Viscosidade aparente como função da formulação e temperatura

O programa foi aplicado a uma situação real na área de Engenharia Agrícola. Buscou-se analisar simultaneamente variáveis de processo e variáveis de mistura, com o objetivo de obter um único modelo probabilístico que pudesse prever com segurança um valor da variável de interesse na região definida.

Os dados fornecidos pela Feagri da UNICAMP se referem a um conjunto de experimentos realizados para estudar o comportamento reológico de uma mistura contendo um extrato aquoso de inulina ao qual foram adicionados diferentes componentes, um amido

hidrolisado (componente A) e um amido modificado (componente B), frente a alterações de composições e condições de processo.

O planejamento experimental seguiu o procedimento recomendado para modelagem de misturas de acordo com BARROS NETO *et al* (1996)¹. O procedimento para a análise das propriedades reológicas foi feito para o extrato contendo só o componente A, só o componente B e uma mistura com 50% do componente A e 50% do componente B. Os limites totais dos componentes A e B em relação aos outros ingredientes utilizados foram iguais a 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%, e as temperaturas de processo iguais a 25°C, 40°C e 55°C. A variável resposta foi a viscosidade aparente (η_{ap}). A viscosidade é um importante parâmetro aplicado a indústria de alimentos tanto em processos quanto em qualidade, sendo estudada na área de reologia.

Reologia pode ser genericamente definida como o estudo da deformação da matéria ou ainda o estudo da mobilidade dos fluídos. A reologia dos fluídos é estudada principalmente através da medida da viscosidade. Os fluídos podem ser classificados como newtonianos (ideais) ou não-newtonianos (não-ideais)²⁸. As propriedades reológicas de fluídos newtonianos são independentes da taxa de deformação, dependendo somente da composição e temperatura. O coeficiente de viscosidade η para os fluídos não ideais é chamado de viscosidade aparente (η_{ap}). Segundo Lewis²⁹ os diferentes comportamentos de fluídos não newtonianos podem ser divididos em duas categorias: dependentes e independentes do tempo. O comportamento independente do tempo é verificado quando a viscosidade aparente não depende do tempo de aplicação de força sobre o fluído. Entre este tipo de fluído tem-se os tipos pseudoplásticos e dilatantes. Nos fluídos pseudoplásticos, quando uma força é aplicada, ocorre o aumento da fluidez do sistema, ou seja abaixa sua

viscosidade. No caso oposto, tem-se o fluido dilatante, isto é a viscosidade aumenta. Os fluidos com comportamento reológico dependentes do tempo são os tixotrópicos e os reopéticos. Neles os efeitos descritos e produzidos pela aplicação da força externa de deformação perduram parcialmente quando cessa a força aplicada, isto é, o fluido demora um tempo maior do que aquele em que foi aplicada a força para voltar ao estado inicial de η_{ap} .

No estudo em questão, todas as medidas relatadas foram obtidas em um viscosímetro com “spindle” tipo Brookfield modelo LV, sensor SC-18 e SC-34, compreendendo toda faixa estudada. O sensor SC-18 foi utilizado para suspensões contendo 5%, 10% e 15% de amido para 25°C e 5%, 10%, 15% e 20% de amido para 40°C e 55°C. O sensor SC-34 foi utilizado para suspensões contendo 20%, 25% e 30% de amido para 25°C e 25% e 30% para 40°C e 55°C. O viscosímetro foi conectado a um sistema computadorizado de aquisição de dados (Wingather V.1.1 Brookfield Engineering Laboratories) para registrar taxa de deformação, viscosidade aparente e tensão de cisalhamento às temperaturas de 25°C, 40°C e 55°C. A temperatura da amostra foi mantida constante pela circulação de água ao redor do reservatório que continha a amostra, usando um banho circulador com aquecimento e resfriamento. A velocidade rotacional do “spindle” utilizada foi de 50 a 200 rpm, correspondendo a uma taxa de deformação de 14 a 264 s⁻¹. As medidas foram feitas em triplicata.

Resultados da análise

Foram selecionados valores de viscosidade aparente correspondentes à taxa de deformação igual a 264 s^{-1} para cada condição experimental estudada (temperatura de processo e porcentagem de mistura).

O planejamento utilizado não seguiu o método “split-plot” padrão e, por isso, a aplicação do programa não se deu de forma completa. Mas o programa permitiu obter alguns resultados que possibilitaram a geração de um modelo matemático capaz de descrever o sistema.

Devido à estratégia de planejamento experimental utilizada, não foi possível a realização da ANOVA completa pelo programa. Partiu-se para o ajuste de dados aos modelos: (a) linear para processo e linear para mistura, (b) linear para processo e quadrático para mistura, (c) bi-linear para processo e linear para mistura, e (d) bi-linear para processo e quadrático para mistura. Os modelos foram criados por regressão e avaliados por gráficos de probabilidade acumulada e de dispersão. Ao todo quatro modelos foram criados, avaliados e comparados. A Tabela 9 indica as porcentagens de A e B na mistura (variáveis de mistura), a participação de A e B na composição total (% MP) e as temperaturas utilizadas no processo (variáveis de processo).

Tabela 9: Valores de viscosidade aparente (η_{ap}) obtidos a partir de um extrato formulado com uma mistura de dois componentes A e B, em diferentes condições de porcentagem adicionada e temperatura.

% A	% B	T (°C)	%MP	η_{ap} (cP)
5	0	25	5	11,1
0	5	25	5	10,82
2,5	2,5	25	5	7,75
10	0	25	10	12,82
0	10	25	10	12,98
5	5	25	10	13,53
15	0	25	15	20,33
0	15	25	15	16,34
7,5	7,5	25	15	19,11
20	0	25	20	20,32
0	20	25	20	20,69
10	10	25	20	34,86
25	0	25	25	60,61
0	25	25	25	25,7
12,5	12,5	25	25	34,87
30	0	25	30	71,19
0	30	25	30	49,25
15	15	25	30	63,24
5	0	40	5	6,18
0	5	40	5	8,78
2,5	2,5	40	5	6,45
10	0	40	10	8,37
0	10	40	10	12,25
5	5	40	10	9,47
15	0	40	15	11,96
0	15	40	15	13,87
7,5	7,5	40	15	17,5
20	0	40	20	17,39
0	20	40	20	18,13
10	10	40	20	20,4
25	0	40	25	21,23
0	25	40	25	22,76
12,5	12,5	40	25	32,34
30	0	40	30	38,71
0	30	40	30	29,93
15	15	40	30	39,5
5	0	55	5	4,04
0	5	55	5	5,65
2,5	2,5	55	5	4,98
10	0	55	10	5,71
0	10	55	10	7,02
5	5	55	10	6,29
15	0	55	15	8,06
0	15	55	15	9,31
7,5	7,5	55	15	10,32
20	0	55	20	9,34
0	20	55	20	17,13
10	10	55	20	16,74
25	0	55	25	12,26
0	25	55	25	18,63
12,5	12,5	55	25	24,61
30	0	55	30	22,48
0	30	55	30	25,7
15	15	55	30	40,71

%MP – é a porcentagem dos componentes A e B em relação aos outros componentes na mistura que foram mantidos fixos.

O primeiro modelo utilizado foi o linear para processo e linear para mistura. A regressão forneceu os seguintes parâmetros:

$$\hat{y} = 21,747 x_1 + 9,560 x_2 - 0,703 x_1 z_1 + 1,577 x_1 z_2 - 0,247 x_2 z_1 + 1,111 x_2 z_2, \quad (26)$$

onde

x_1 é a porcentagem de A na mistura;

x_2 é a porcentagem de B na mistura;

z_1 é a temperatura;

z_2 é a porcentagem total de A e B na composição total.

Foi construído o gráfico de probabilidade acumulada com os parâmetros do modelo (Figura 12). Vale notar que devido às características do planejamento adotado que resultou em elementos inapropriados de $(X^t X)^{-1}$ a correção dos parâmetros produziu valores muito distantes, impossibilitando serem grafados com o programa criado. Um planejamento “split-plot” convencional resolveria este problema.

Observando o gráfico na Figura 12 percebe-se que a distribuição dos parâmetros teve um agrupamento muito claro para parâmetros sem significância que estão agrupados numa reta.

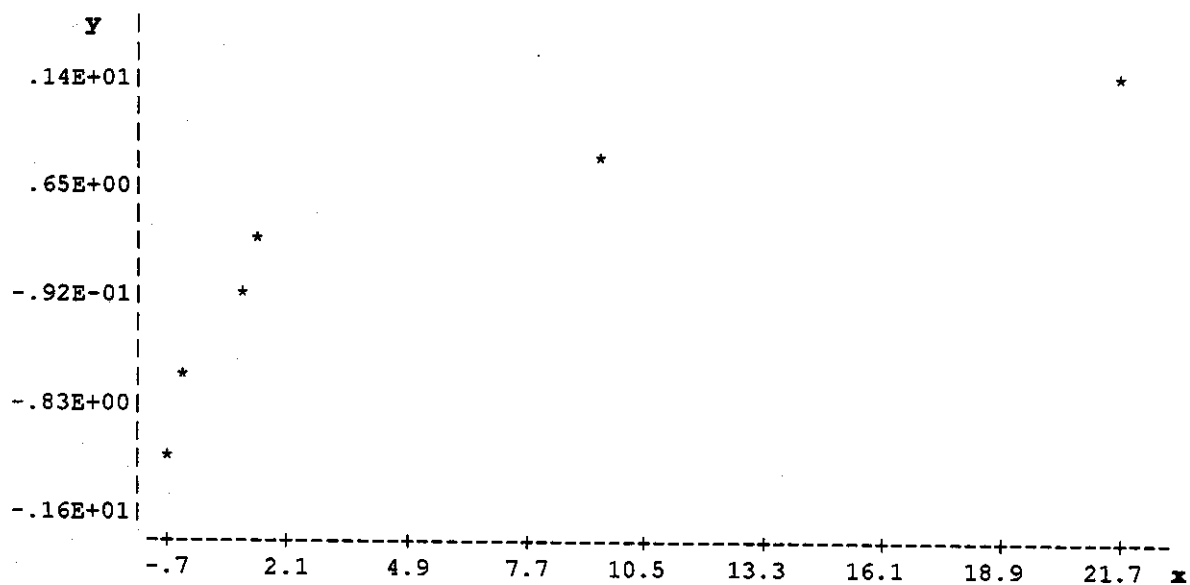


Figura 12 : Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo linear-linear.

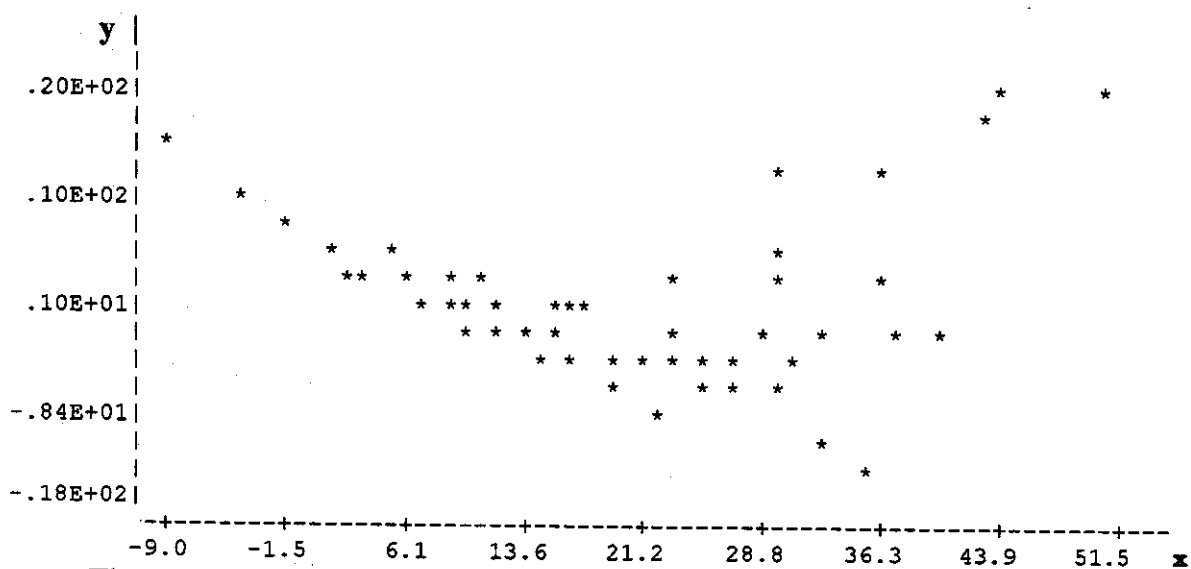


Figura 13: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo linear-linear.

O gráfico de dispersão de resíduos na Figura 13 mostra evidência de falta de ajuste e de que a modelagem não foi satisfatória. Percebe-se, claramente, que os resíduos exibem um comportamento parabólico e que o modelo linear-linear não é adequado.

O segundo modelo utilizado foi o linear para processo e quadrático para mistura. A regressão forneceu os seguintes parâmetros:

$$\hat{y} = 24,5477 x_1 + 12,3800 x_2 - 33,6098 x_1 x_2 - (0,7471 x_1 + 0,2908 x_2 - 0,5267 x_1 x_2) z_1 + (1,4545 x_1 + 0,9888 x_2 + 1,4679 x_1 x_2) z_2 . \quad (27)$$

Foi construído o gráfico de probabilidade acumulada com os parâmetros do modelo.

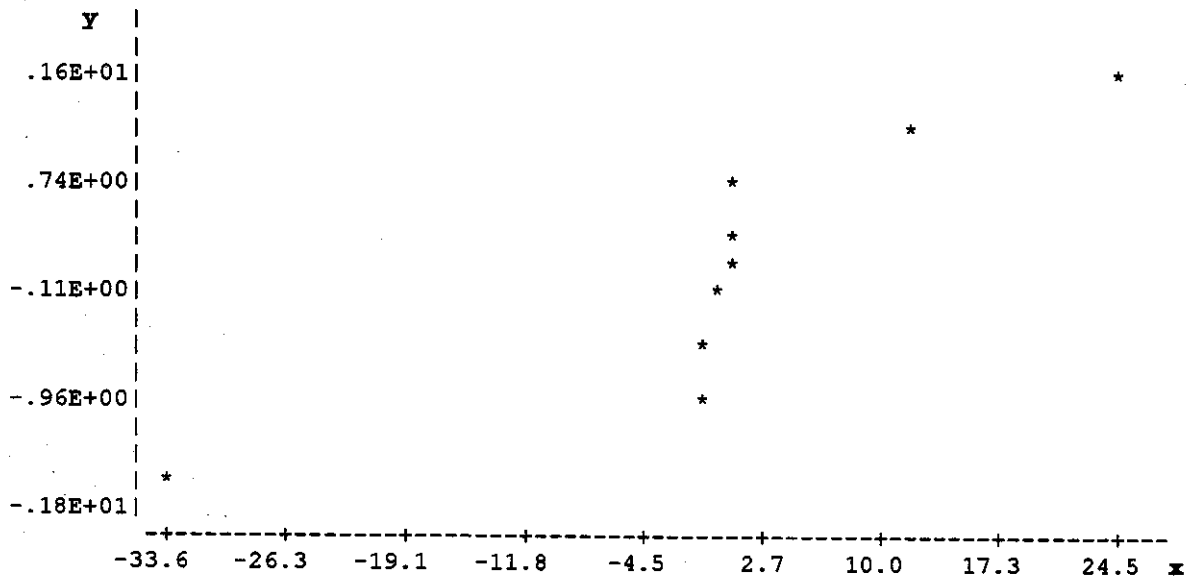


Figura 14: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo linear-quadrático.

Observando o gráfico de probabilidade acumulada na Figura 14, percebe-se que seis parâmetros dos nove gerados aparentemente não são significativos estatisticamente, pois estão centrados em zero numa reta. Os outros três provavelmente são significativos. Contudo, observando o gráfico dos resíduos na Figura 15, percebe-se que a dispersão de erros ainda não é aleatória, o que indica que existe falta de ajuste. Provavelmente os três parâmetros significativos não foram suficientes para uma modelagem adequada.

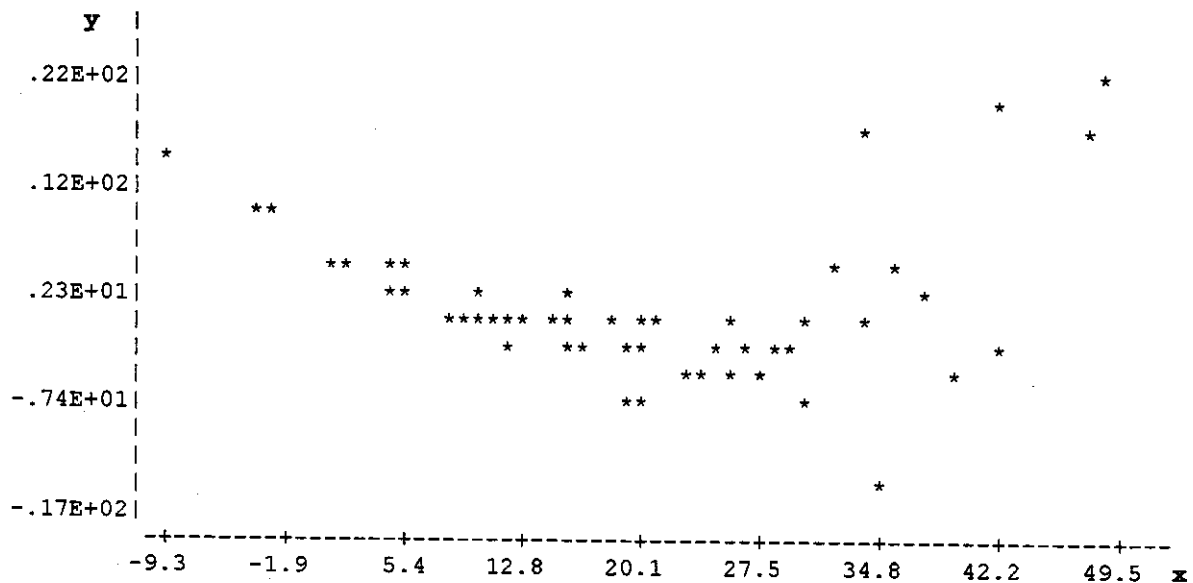


Figura 15: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo linear-quadrático.

Pelo fato de haver dois componentes de mistura o modelo cúbico especial não foi testado, pois neste caso ele será igual ao quadrático.

O próximo modelo a ser testado foi o bi-linear para as variáveis de processo e linear para as variáveis de mistura. A regressão forneceu os seguintes parâmetros:

$$\hat{y} = -18,5236 x_1 + 1,5236 x_2 + (0,2946 x_1 - 0,0455 x_2)z_1 + (3,8575 x_1 - 1,5714 x_2) z_2 - (0,0570 x_1 + 0,0115 x_2)z_1z_2. \quad (28)$$

Com os parâmetros se construiu o gráfico de probabilidade acumulada.

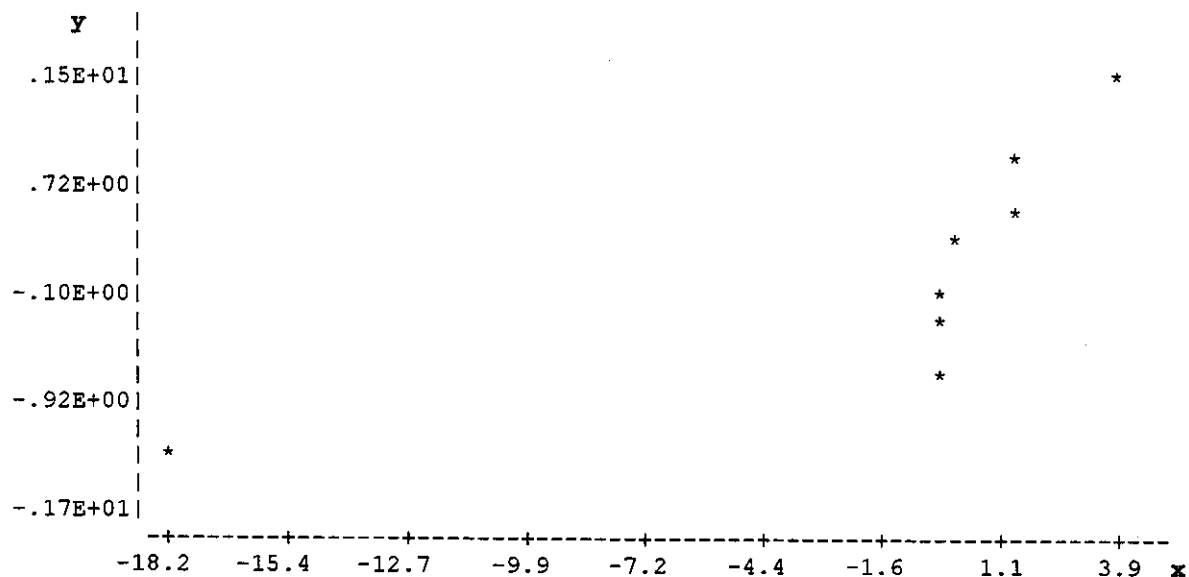


Figura 16: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo bi-linear-linear.

Observando o gráfico de probabilidade acumulada na Figura 16, percebe-se que dois parâmetros são significativos, pois estão bem separados dos outros centrados em zero. Nota-se também que dois outros parâmetros próximos a 1,55 podem ser considerados significativos, mas nenhuma afirmação definitiva pode ser feita a respeito deles. Observando o gráfico de resíduos na Figura 17, nota-se que houve uma melhora significativa na dispersão dos resíduos em relação à aleatoriedade.

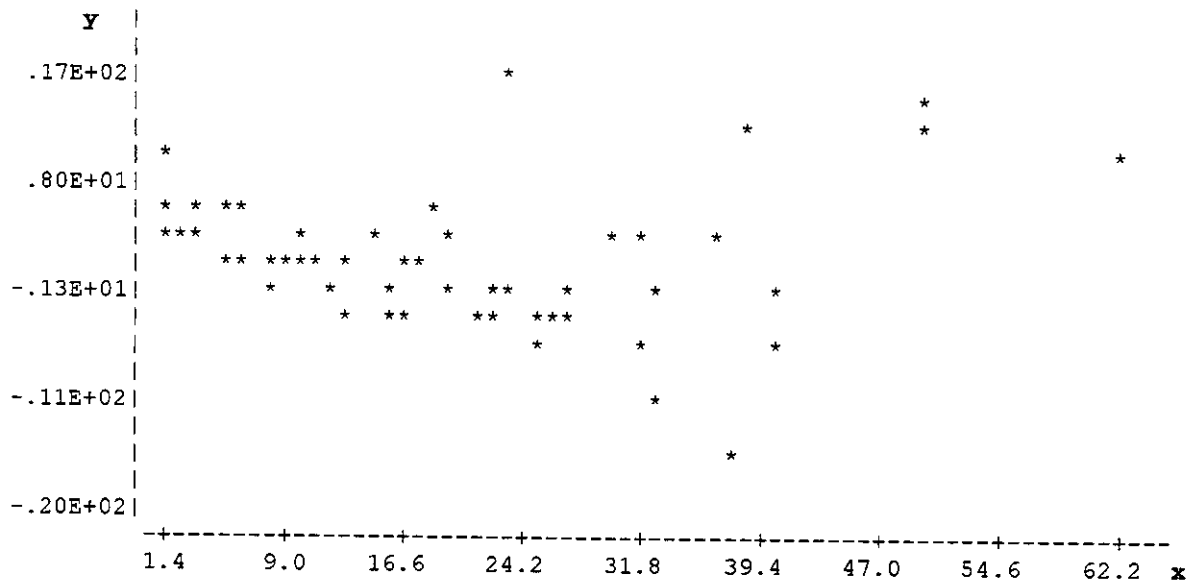


Figura 17: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo bi-linear-linear.

Por fim o modelo adotado foi o bi-linear para as variáveis de processo e quadrático para as variáveis de mistura. A regressão forneceu os seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & -19,5441 x_1 + 0,1455 x_2 + 16,5430 x_1 x_2 + (0,3551 x_1 + 0,01509 x_2 - 0,7271 \\ & x_1 x_2) z_1 + (3,9740 x_1 + 1,6879 x_2 - 1,3980 x_1 x_2) z_2 - (0,0629 x_1 + 0,0174 x_2 - 0,7165 \\ & x_1 x_2) z_1 z_2. \end{aligned} \quad (29)$$

O gráfico de probabilidade acumulada na Figura 18 mostra claramente que dos doze parâmetros pelo menos três são significativos, os restantes fazem parte da distribuição normal dos erros aleatórios. Nota-se, observando a Figura 19, que a dispersão dos erros teve melhora quanto à aleatoriedade. Apesar disto ainda existe evidência de falta de ajuste

além de heteroscedasticidade nos dados. A variância dos resíduos para valores altos de viscosidade é bem maior do que para valores de viscosidade menores. O modelo contendo apenas os parâmetros significativos será:

$$y = -19,5441 x_1 + 16,5430 x_1x_2 + 3,9740 x_1z_2. \quad (30)$$

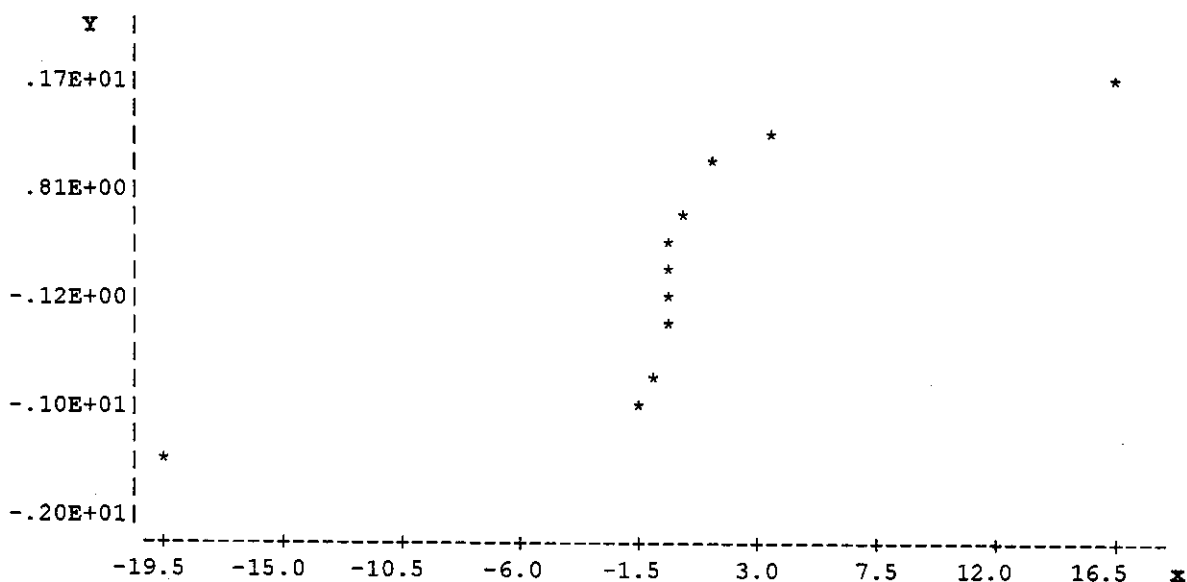


Figura 18: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo bi-linear-quadrático.

Pela modelagem obtida percebe-se que os fatores que mais influenciam a resposta (viscosidade) são fração do componente A (x_1), a interação do componente A com o componente B (x_1x_2) e a interação do componente A com a porcentagem total de A e B na mistura (x_1z_2).

O aumento do componente A na mistura parece levar à diminuição da viscosidade do material. Contudo a interação A-B é sinérgica e leva ao aumento de viscosidade assim

como a interação entre o componente A e a porcentagem total da mistura. É óbvio que a porcentagem total depende de A e de B o que simplesmente reforça o efeito sinérgico anterior.

Vale notar que o gráfico de distribuição dos resíduos na Figura 19 comparado aos gráficos dos modelos anteriores (Figuras 10, 12 e 14) é o que apresenta melhor distribuição de resíduos, todavia não deve ser considerada ideal. Esta abordagem empírica tem como objetivo complementar estudos com modelos mecânicos.

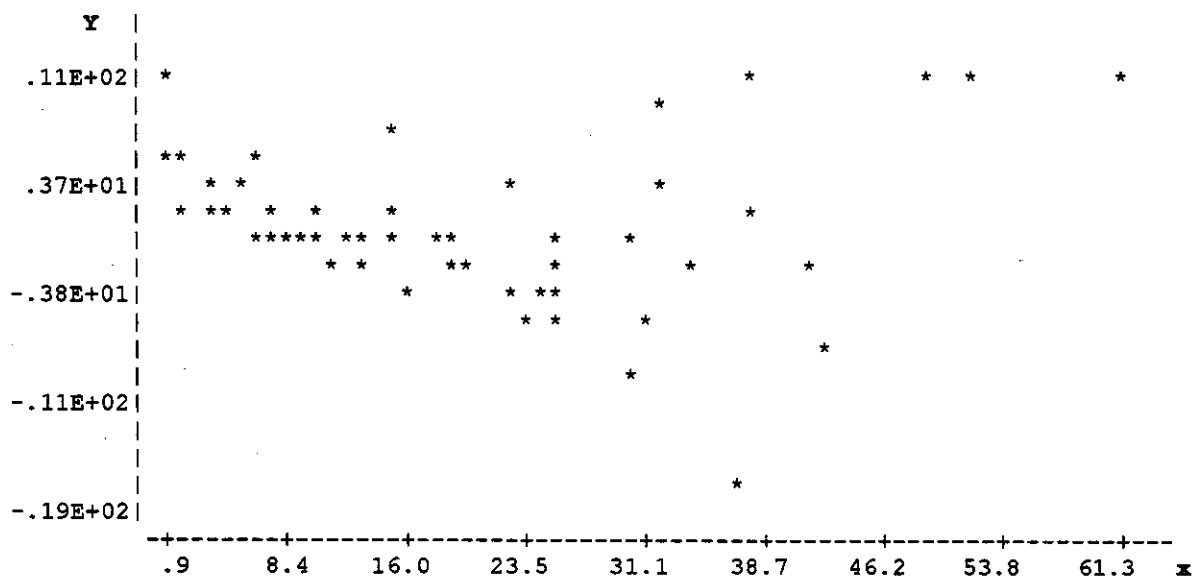


Figura 19: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo bi-linear-quadrático.

Valores teóricos podem ser obtidos por ajuste dos dados experimentais ao modelo denominado de Lei de Potência ou de Ostwald e de Waele por regressão não-linear. Este modelo é largamente utilizado em problemas de engenharia para descrever tanto o comportamento dilatante como pseudoplástico. Lapasin e Prici ³⁰, afirmam que as

propriedades de transporte e, especificamente o comportamento reológico de materiais complexos e reais como sistemas de polissacarídeos podem ser significativamente afetadas por diversos fatores, como meio de dissolução, concentração e temperatura. Para sistemas homogêneos, a viscosidade é uma função decrescente da temperatura.

Efeitos de mudanças de solventes e reagentes na análise voltamétrica de molibdênio

Molibdênio é um importante componente para a indústria metalúrgica. Este elemento é aplicado na produção de ligas metálicas, pois permite o aumento da durabilidade, reduz a corrosão e melhora a resistência a choques térmicos. Portanto, devido à sua importância, muitos métodos são propostos para a determinação de Mo^{31-33} . Entre os quais há o método voltamétrico, que foi o utilizado neste caso. As determinações são realizadas em sistemas de solventes ternários homogêneos compostos por DMF (dimetilformamida), etanol e água, com α -benzoinoxima (αBO) como agente complexante e um tampão de acetato de sódio/ácido acético como eletrólito suporte.

As medidas voltamétricas foram realizadas em um polarógrafo Radiometer POL 150 acoplado a um padrão Radiometer MDE com eletrodo de mercúrio gotejante, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de fio de platina. O potencial escaneado foi de -1050 a -1400 mV para a curva de calibração do Mo (VI) em intervalos de 5 mV. A amplitude do pulso foi de -50 mV, com um tempo de acumulação de 150s, o tempo das etapas foi de 1s e com duração de pulso de 40 ms.

Ao todo foram realizados 52 experimentos. Nestes experimentos havia três variáveis de mistura, DMF, etanol e água, além de duas variáveis de processo, a concentração de [ABO] (níveis de ABO) e pH (3 ou 4,5). A Figura 20 indica o planejamento de mistura, vale notar que o triângulo deveria ser equilátero, porém por limitações do software utilizado a figura não apresenta a simetria necessária. A Figura 21 mostra o planejamento com as variáveis de processo codificadas. A Tabela 10 contém a porcentagem em massa dos componentes na mistura e os valores codificados.

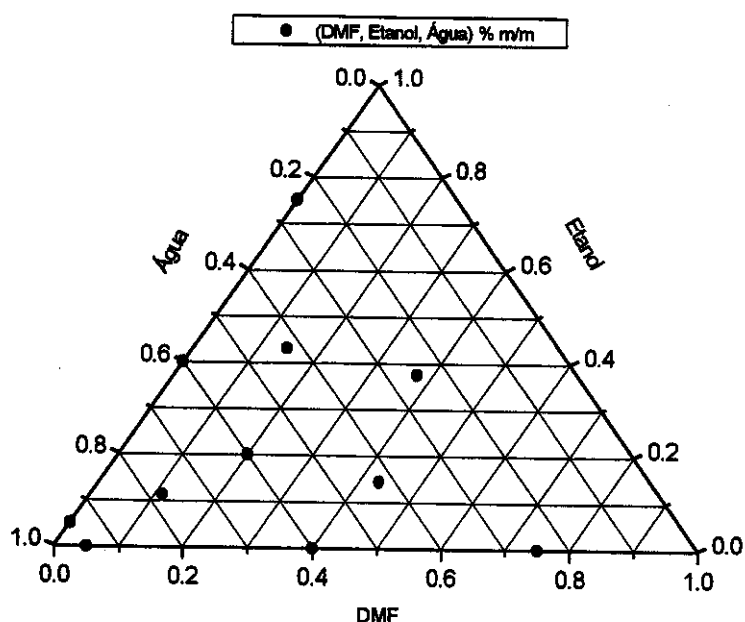


Figura 20: Planejamento de mistura realizado para a determinação de molibdênio em amostras metálicas.

Tabela 10 : Porcentagem em massa dos componentes na mistura e seus valores codificados.

Mistura	Pseudocomponentes			% m/m dos componentes		
	DMF (x1)	Etanol(x2)	Água(x3)	DMF	Etanol	Água
1	1	0	0	75	0	25
2	0	1	0	0	75	25
3	0	0,07	0,93	0	5	95
4	0,07	0	0,93	5	0	95
5	0,53	0	0,47	40	0	60
6	0	0,53	0,47	0	40	60
7	0,5	0,5	0	37,5	37,5	25
8	0,27	0,27	0,47	20	20	60
9	0,27	0,27	0,47	20	20	60
10	0,27	0,27	0,47	20	20	60
11	0,15	0,15	0,70	11,3	11,3	77,5
12	0,19	0,57	0,23	14,4	43,1	42,5
13	0,57	0,19	0,23	43,1	14,4	42,5

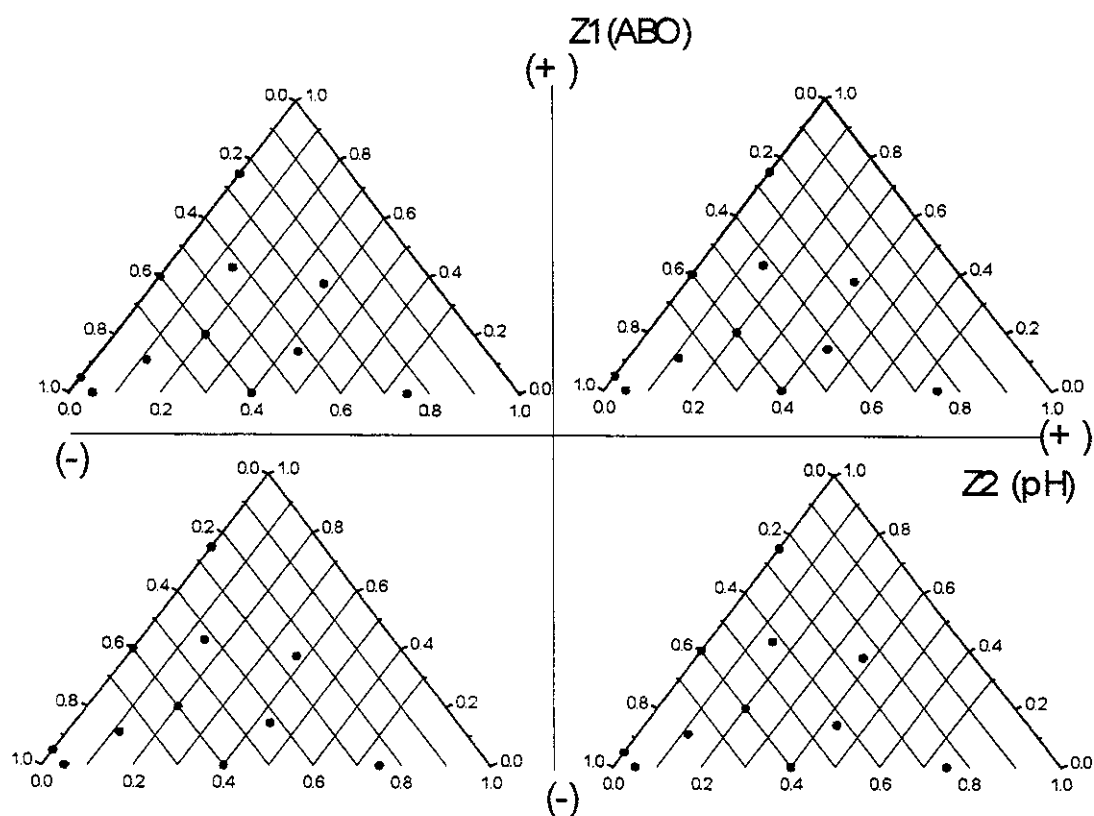
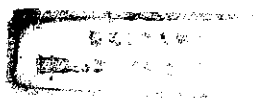


Figura 21 : Planejamento “split-plot” realizado para a determinação de molibdênio em amostras metálicas.



Os experimentos não foram feitos em replicatas, de maneira que uma ANOVA completa não pode ser realizada. A estratégia adotada para analisar os resultados foi através de gráficos de probabilidade acumulada e gráficos de dispersão de resíduos. Os dados foram obtidos em ordem aleatória o que permite a rigorosa aplicação das Equações 8 – 10. Ao todo seis modelos foram ajustados e comparados. A Tabela 11 mostra a matriz de planejamento e de resposta construídos para o programa. Vale notar que as respostas referentes à intensidade de corrente são apresentadas de forma não convencional, uma vez que se convencionou valor negativo para as correntes medidas. Porém, como o que importa é o valor absoluto da medida preferiu-se, por uma questão de ordem prática, utilizar o módulo dos valores. Como consequência os valores de resposta de maior valor absoluto correspondem as maiores intensidades de corrente.

O primeiro modelo ajustado foi o mais simples de todos: linear para variáveis de processo e de mistura. O modelo obtido foi:

$$\hat{y} = 0,659 x_1 + 0,699 x_2 + 0,434 x_3 + 0,055 x_1 z_1 - 0,132 x_1 z_2 - 0,032 x_2 z_1 - 0,304 x_2 z_2 + 0,107 x_3 z_1 - 0,036 x_3 z_2, \quad (31)$$

onde

x_1 é o pseudocomponente DMF;

x_2 é o pseudocomponente etanol;

x_3 é o pseudocomponente água;

z_1 é a concentração de ABO;

z_2 é o pH.

O gráfico da Figura 22 mostra a probabilidade acumulada *versus* parâmetros ajustados do modelo. Neste caso percebe-se quatro pontos centrados em zero no eixo das abscissas em uma reta. Contudo esta reta também contém mais dois pontos de valores negativos e ela se aproxima muito dos três pontos da direita (possivelmente efeitos significativos). A Figura 23 mostra o mesmo gráfico porém com os parâmetros corrigidos. A correção dos parâmetros permite uma separação mais evidente entre aqueles aparentemente significativos e os não-significativos. Note que os três parâmetros significativos sofreram um afastamento dos restantes.

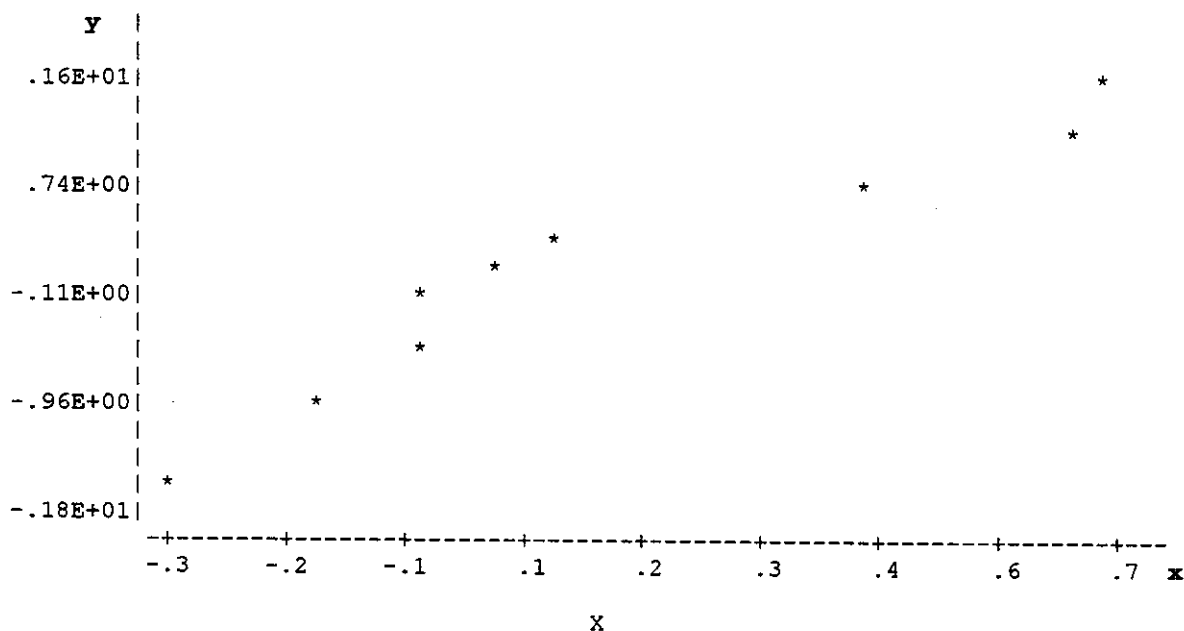


Figura 22 : Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo linear-linear

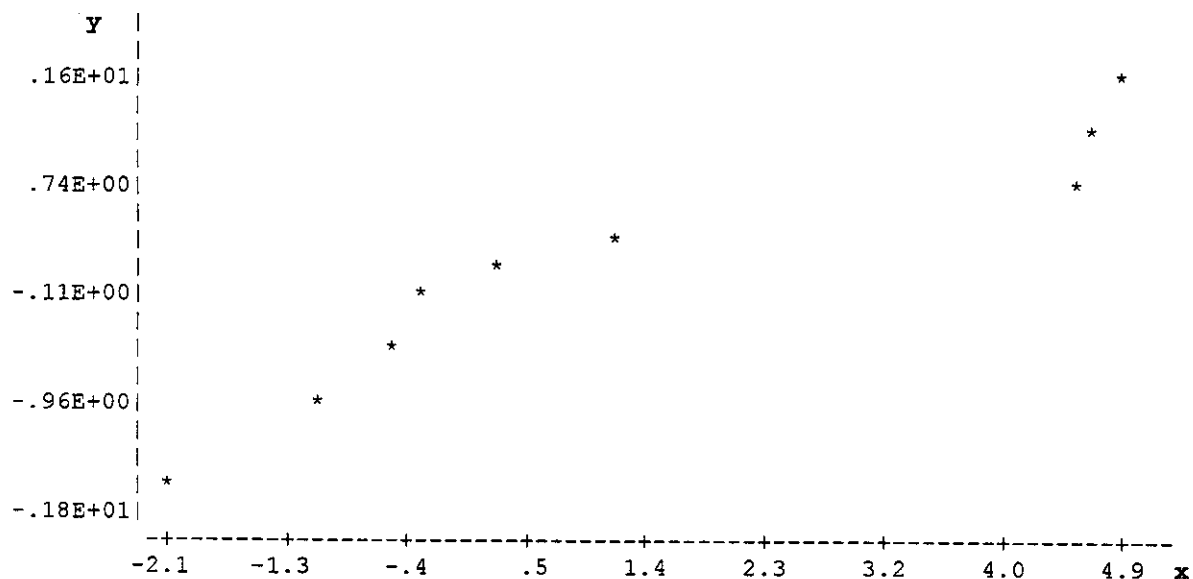


Figura 23: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados e corrigidos (eixo x) para o modelo linear-linear.

O gráfico de distribuição de resíduos na Figura 24 mostra certa aleatoriedade, porém no intervalo de 0,3 a 0,7 na abscissa a distribuição possui mais valores positivos que negativos, o que pode indicar possível falta de ajuste deste modelo.

Tabela 11: Dados do planejamento (variáveis de processo e mistura) e respostas.

Matriz de planejamento						Matriz de respostas ^a	
1	1	1	1	0	0	1	0,216
2	1	1	0	1	0	2	0,41
3	1	1	0	0,07	0,93	3	0,17
4	1	1	0,07	0	0,93	4	0,397
5	1	1	0,53	0	0,47	5	1,204
6	1	1	0	0,53	0,47	6	0,334
7	1	1	0,5	0,5	0	7	0,181
8	1	1	0,27	0,27	0,47	8	0,821
9	1	1	0,27	0,27	0,47	9	0,722
10	1	1	0,27	0,27	0,47	10	0,439
11	1	1	0,15	0,15	0,7	11	0,504
12	1	1	0,19	0,57	0,23	12	0,227
13	1	1	0,57	0,19	0,23	13	0,23
14	-1	1	1	0	0	14	0,314
15	-1	1	0	1	0	15	0,343
16	-1	1	0	0,07	0,93	16	0,253
17	-1	1	0,07	0	0,93	17	0,162
18	-1	1	0,53	0	0,47	18	0,448
19	-1	1	0	0,53	0,47	19	0,141
20	-1	1	0,5	0,5	0	20	0,529
21	-1	1	0,27	0,27	0,47	21	0,791
22	-1	1	0,27	0,27	0,47	22	0,16
23	-1	1	0,27	0,27	0,47	23	0,133
24	-1	1	0,15	0,15	0,7	24	0,456
25	-1	1	0,19	0,57	0,23	25	0,916
26	-1	1	0,57	0,19	0,23	26	0,822
27	-1	-1	1	0	0	27	0,708
28	-1	-1	0	1	0	28	0,762
29	-1	-1	0	0,07	0,93	29	0,26
30	-1	-1	0,07	0	0,93	30	0,35
31	-1	-1	0,53	0	0,47	31	0,499
32	-1	-1	0	0,53	0,47	32	0,787
33	-1	-1	0,5	0,5	0	33	0,501
34	-1	-1	0,27	0,27	0,47	34	0,375
35	-1	-1	0,27	0,27	0,47	35	1,004
36	-1	-1	0,27	0,27	0,47	36	1,125
37	-1	-1	0,15	0,15	0,7	37	0,377
38	-1	-1	0,19	0,57	0,23	38	1,096
39	-1	-1	0,57	0,19	0,23	39	0,419
40	1	-1	1	0	0	40	0,408
41	1	-1	0	1	0	41	0,74
42	1	-1	0	0,07	0,93	42	0,454
43	1	-1	0,07	0	0,93	43	0,435
44	1	-1	0,53	0	0,47	44	1,175
45	1	-1	0	0,53	0,47	45	0,7
46	1	-1	0,5	0,5	0	46	0,767
47	1	-1	0,27	0,27	0,47	47	0,666
48	1	-1	0,27	0,27	0,47	48	0,876
49	1	-1	0,27	0,27	0,47	49	0,654
50	1	-1	0,15	0,15	0,7	50	0,402
51	1	-1	0,19	0,57	0,23	51	1,708
52	1	-1	0,57	0,19	0,23	52	1,532

^{a)} Por convenção os valores de correntes são negativos, neste caso são apresentados os módulos dos valores

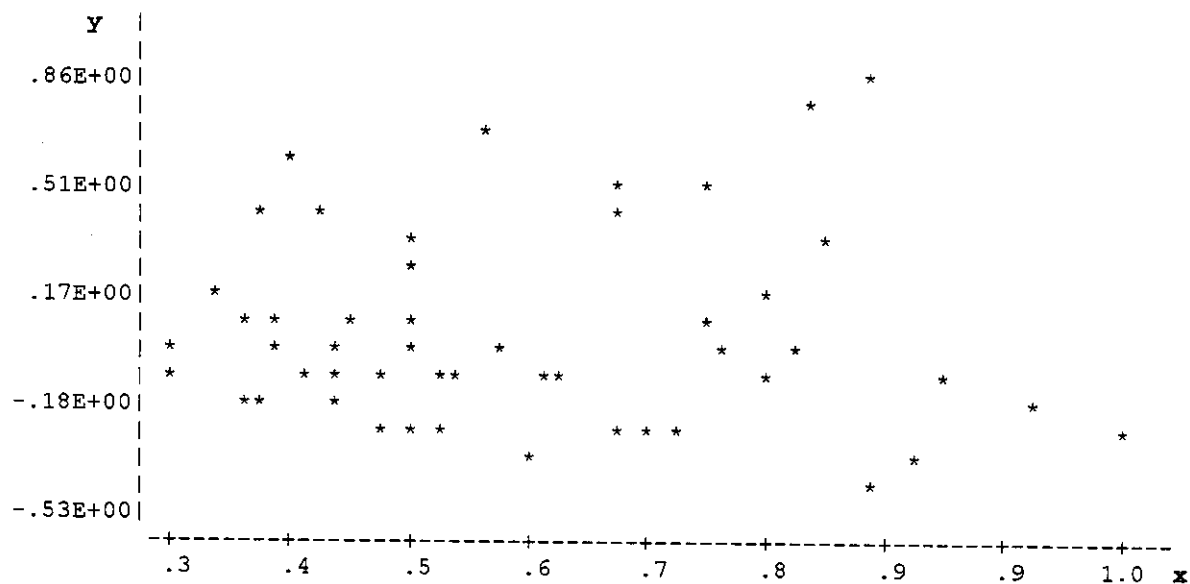


Figura 24 : Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo linear-linear.

O segundo modelo ajustado foi o linear (para processo) e quadrático (para mistura).

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 0,411 x_1 + 0,616 x_2 + 0,159 x_3 + 0,318 x_1 x_2 + 1,983 x_1 x_3 + 0,597 x_2 x_3 + (-0,067 \\ & x_1 + 0,032 x_2 + 0,014 x_3 - 0,163 x_1 x_2 + 1,209 x_1 x_3 - 0,356 x_2 x_3) z_1 + (-0,153 x_1 - 0,214 \\ & x_2 + 0,003 x_3 - 0,158 x_1 x_2 + 0,281 x_1 x_3 - 0,653 x_2 x_3) z_2 \end{aligned} \quad (32)$$

A Figura 25 mostra o gráfico de probabilidade acumulada obtido. Os pontos contidos no intervalo - 0,7 a 0,7 devem pertencer a distribuição normal dos erros, pois fazem parte de uma reta centrada em zero. Porém a reta que os contém se aproxima muito dos parâmetros 1,20 e 1,98, considerados significativos. A Figura 23 mostra o gráfico de probabilidade acumulada com parâmetros corrigidos. Nota-se uma separação muito mais evidente entre os parâmetros aparentemente significativos e os não significativos. Além

disto, evidentemente existem parâmetros com valores positivos e negativos que são significativos.

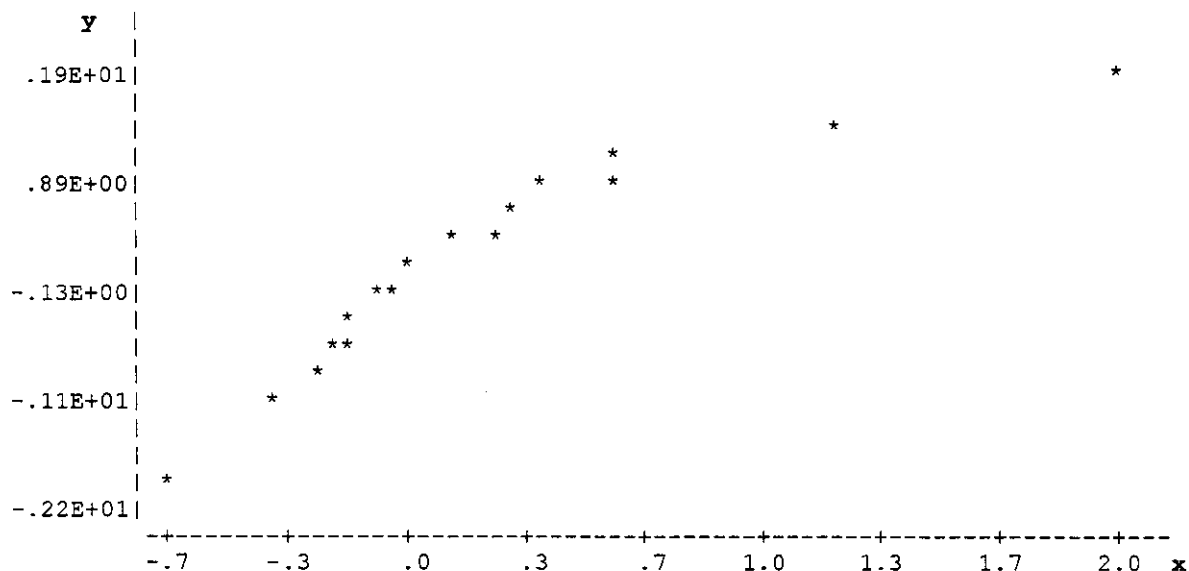


Figura 25: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo linear-quadrático.

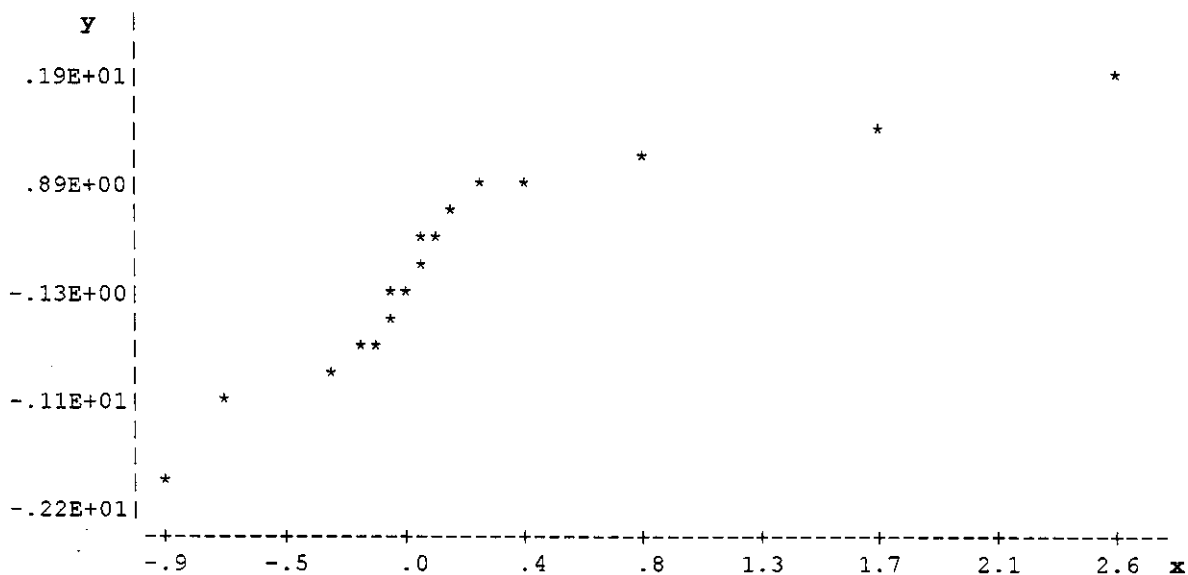


Figura 26: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados e corrigidos (eixo x) para o modelo linear-quadrático.

O gráfico de distribuição de resíduos na Figura 27 mostra que o comportamento dos resíduos no gráfico contra os valores previstos de resposta é aleatório. O intervalo contendo os resíduos se eleva na medida em que o valor da resposta aumenta, ou seja, quanto maior o valor da resposta envolvida maior será a dispersão de seu resíduo. Isto pode indicar que os dados são heteroscedásticos.

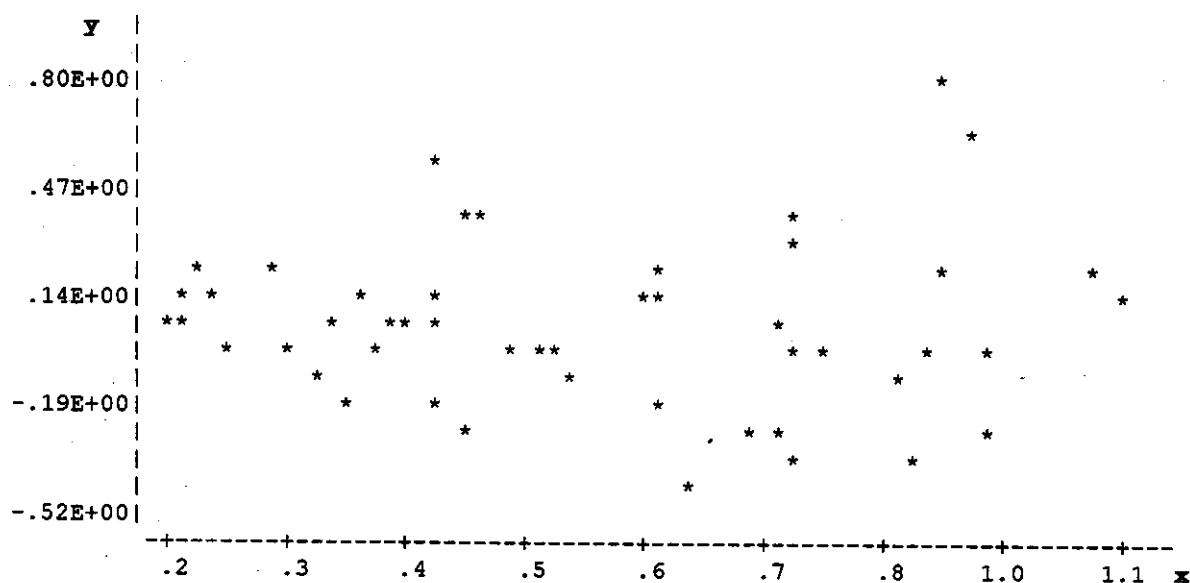


Figura 27: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo linear-quadrático.

O terceiro modelo ajustado foi o linear (para processo) e cúbico (para mistura).

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 0,417 x_1 + 0,622 x_2 + 0,168 x_3 + 0,229 x_1x_2 + 1,856 x_1x_3 + 0,470 x_2x_3 + 1,272 x_1x_2x_3 \\ & + (-0,086 x_1 + 0,012 x_2 - 0,168 x_3 + 0,130 x_1x_2 + 1,622 x_1x_3 + 0,057 x_2x_3 - 4,160 x_1x_2x_3)z_1 \\ & + (-0,161 x_1 - 0,222 x_2 - 0,010 x_3 - 0,032 x_1x_2 + 0,457 x_1x_3 - 0,476 x_2x_3 - 1,775 x_1x_2x_3)z_2 \end{aligned} \quad (33)$$

O gráfico de probabilidade acumulada na Figura 28 indica uma boa separação entre os pontos que caem na reta perto de zero (efeitos não significativos) e os pontos que caem fora da reta (efeitos significativos), porém a separação é ainda mais evidente no gráfico de probabilidade acumulada com parâmetros corrigidos na Figura 29 . Os parâmetros mais significativos são os que mostram interação ternária entre os componentes da mistura ($x_1x_2x_3$), além de um parâmetro que também contém a interação ternária e com a variável de processo ABO (z_1).

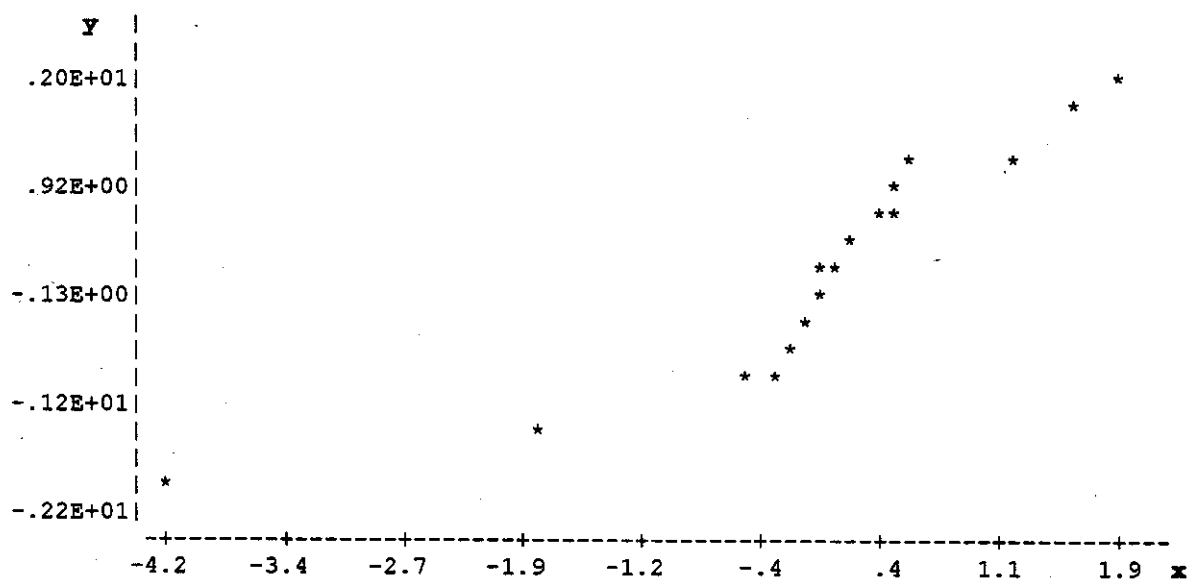


Figura 28: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo linear-cúbico.

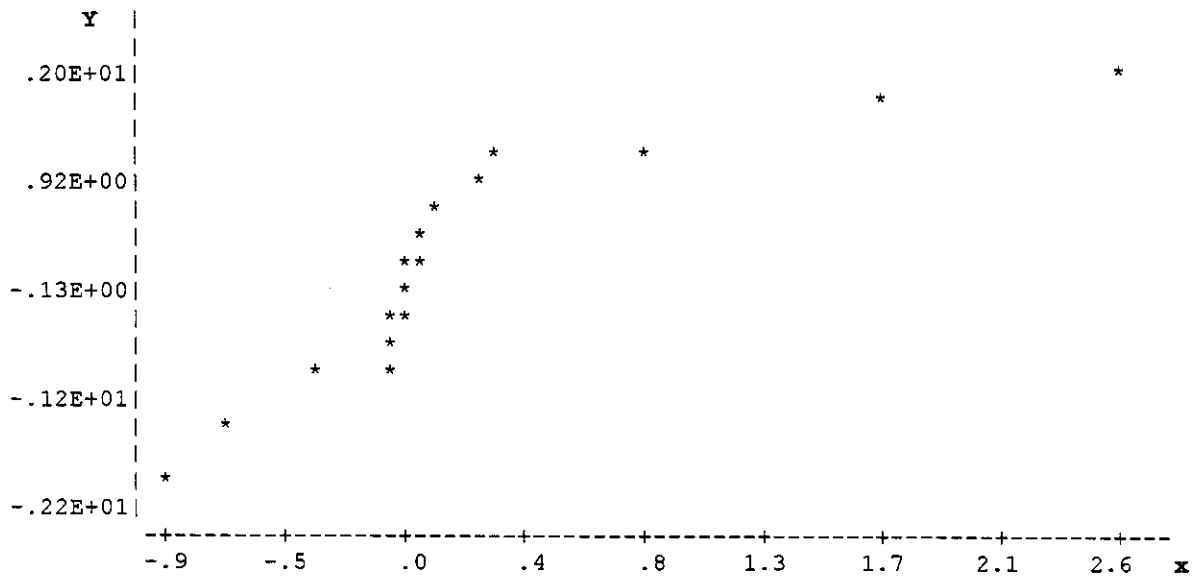


Figura 29: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados e corrigidos (eixo x) para o modelo linear-cúbico.

O gráfico de distribuição de resíduos, na Figura 30, mostra distribuição aleatória mas novamente se repete o fato de que as variações nos resíduos aumentam com o aumento dos valores previstos de resposta.

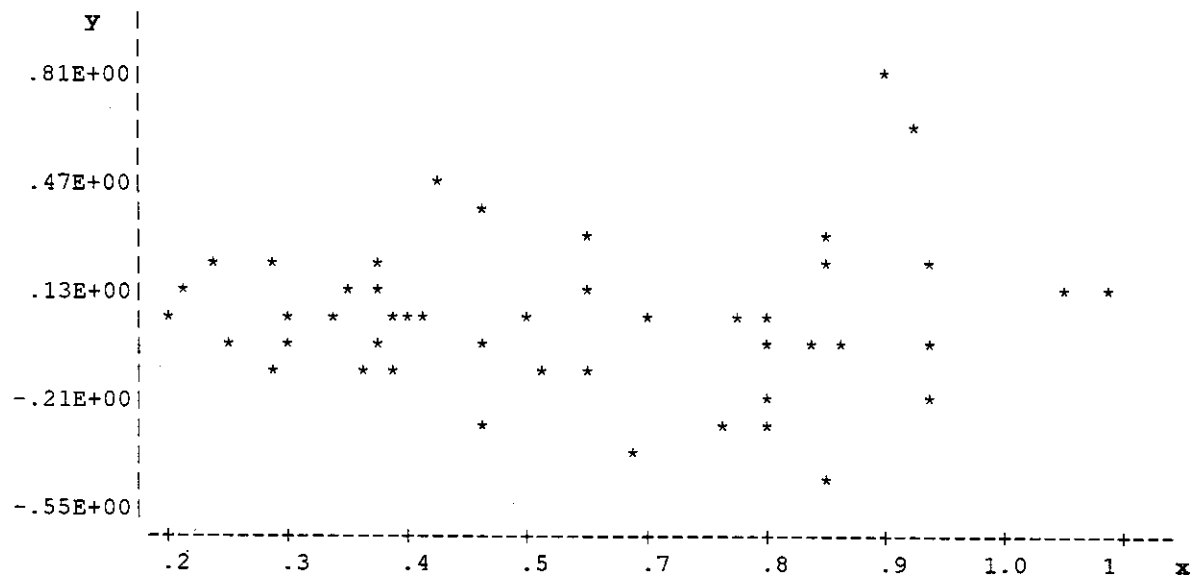


Figura 30 : Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo linear-cúbico.

O quarto modelo ajustado foi o bi-linear (processo) e linear (mistura).

$$\hat{y} = 0,659 x_1 + 0,699 x_2 + 0,435 x_3 + (0,055 x_1 - 0,032 x_2 + 0,107 x_3)z_1 + (-0,132 x_1 - 0,304 x_2 - 0,036 x_3)z_2 + (-0,105 x_1 - 0,084 x_2 + 0,049 x_3)z_1z_2 \quad (34)$$

O gráfico de probabilidade acumulada na Figura 31 mostra a separação entre os valores que caem na reta centrada em zero e os que caem fora da reta, porém esta reta que contém os parâmetros supostamente não significativos se aproxima dos outros parâmetros. Novamente a separação entre os tipos de pontos se acentua com o gráfico de probabilidade acumulada, com parâmetros corrigidos - Figura 32. A análise de resíduos na Figura 33 mostra que a distribuição de pontos concentra-se mais nos valores positivos, o que pode indicar um erro sistemático.

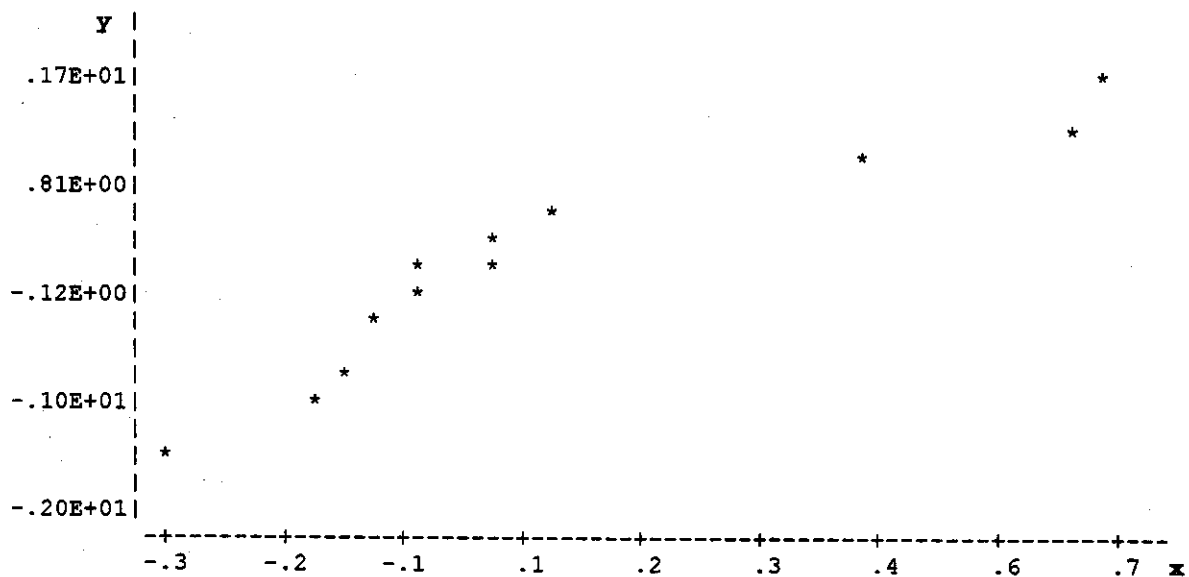


Figura 31: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo bi-linear-linear.

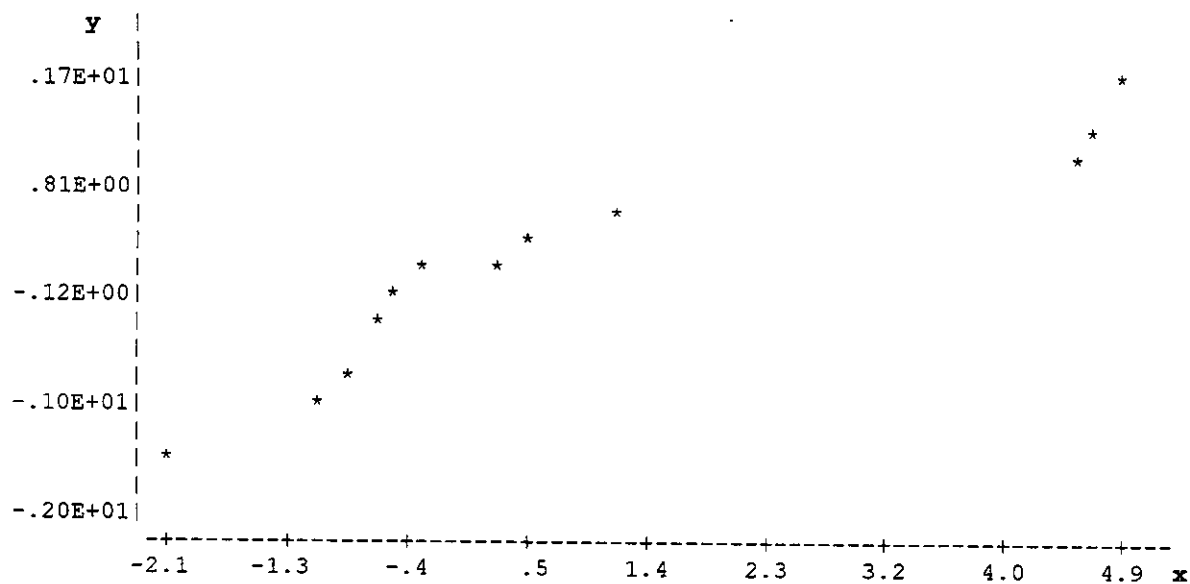


Figura 32: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados e corrigidos (eixo x) para o modelo bi-linear-linear.

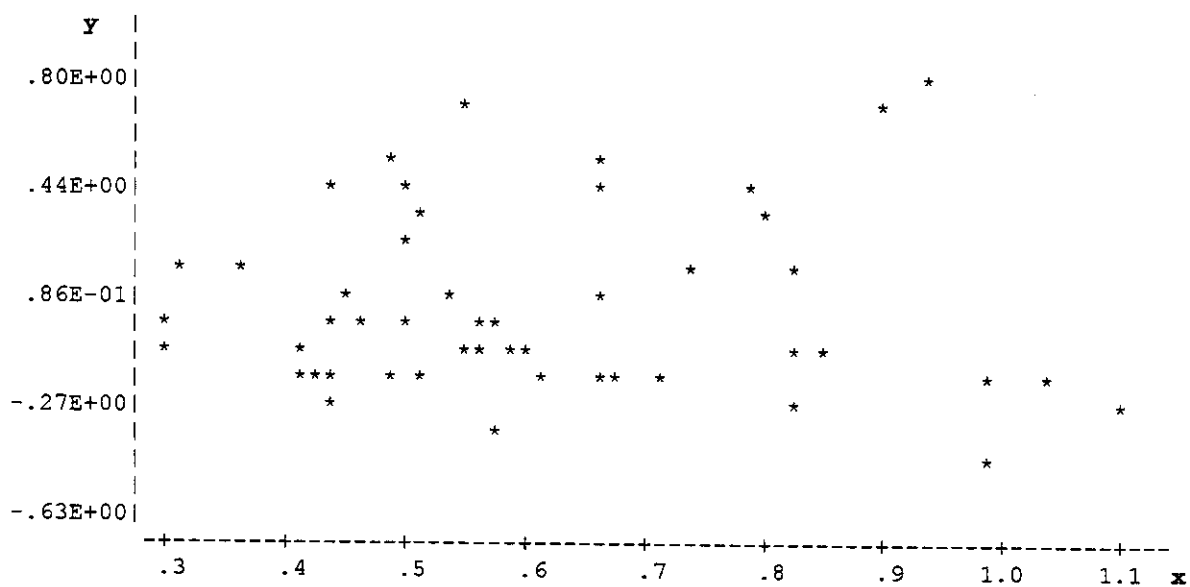


Figura 33: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* a resposta prevista (eixo x) para o modelo bi-linear-linear.

O quinto modelo ajustado foi o bi-linear (processo) e quadrático (mistura).

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 0,411 x_1 + 0,616 x_2 + 0,159 x_3 + 0,318 x_1 x_2 + 1,983 x_1 x_3 + 0,597 x_2 x_3 + (-0,067 x_1 + \\ & 0,032 x_2 + 0,014 x_3 - 0,163 x_1 x_2 + 1,209 x_1 x_3 - 0,356 x_2 x_3) z_1 + (-0,153 x_1 - 0,214 x_2 + \\ & 0,003 x_3 - 0,158 x_1 x_2 + 0,281 x_1 x_3 - 0,653 x_2 x_3) z_2 + (-0,006 x_1 - 0,009 x_2 + 0,005 x_3 - 1,093 \\ & x_1 x_2 + 0,077 x_1 x_3 + 0,280 x_2 x_3) z_1 z_2 \end{aligned} \quad (35)$$

O gráfico de probabilidade acumulada na Figura 34 mostra que a separação entre os pontos que caem na reta centrada em zero e os pontos que caem fora da reta é pouco clara. A reta que contém os parâmetros não significativos se aproxima dos outros parâmetros. Novamente a separação entre os dois tipos de pontos se acentua com o gráfico de probabilidade acumulada com parâmetros corrigidos (Figura 35).

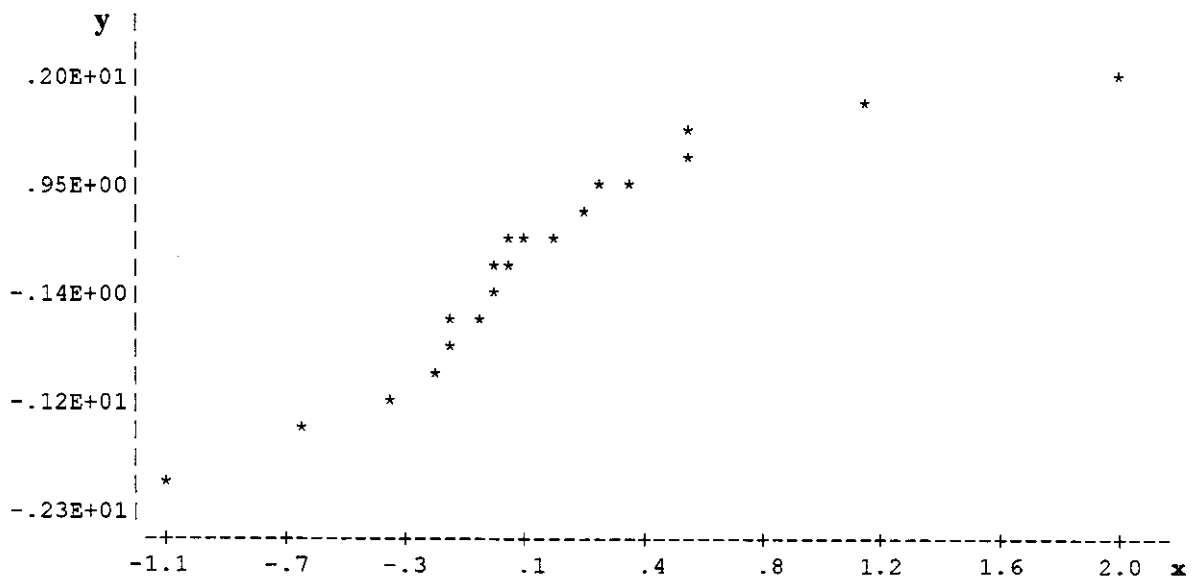


Figura 34: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* parâmetros calculados (eixo x) para o modelo bi-linear-quadrático.

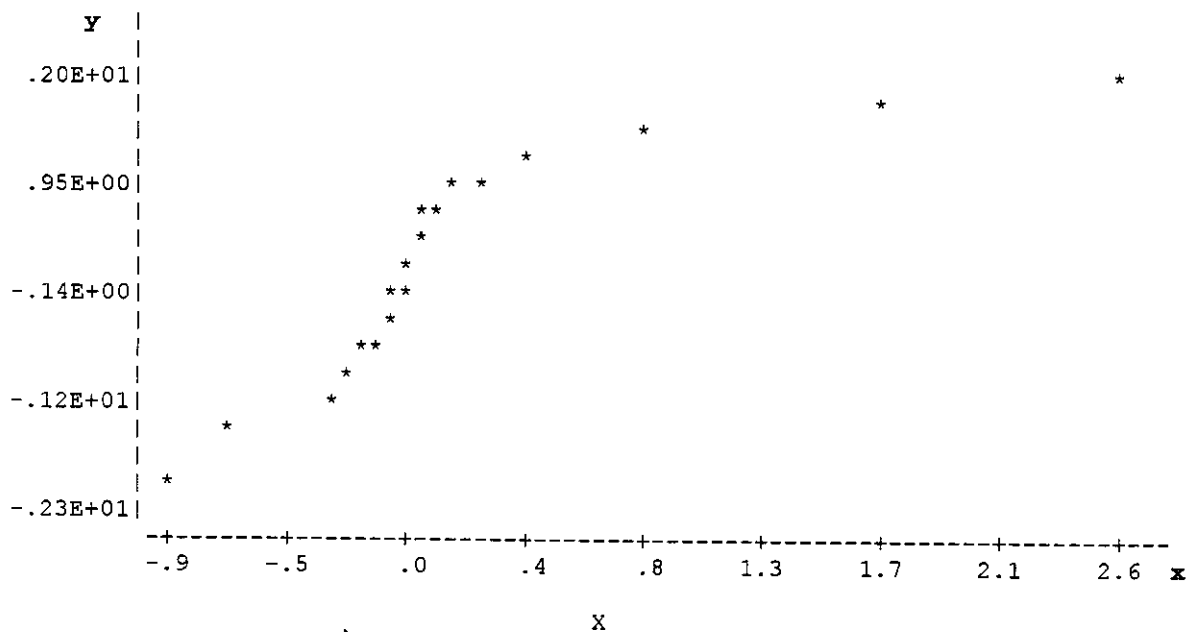


Figura 35: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados e corrigidos (eixo x) para o modelo bi-linear-quadrático.

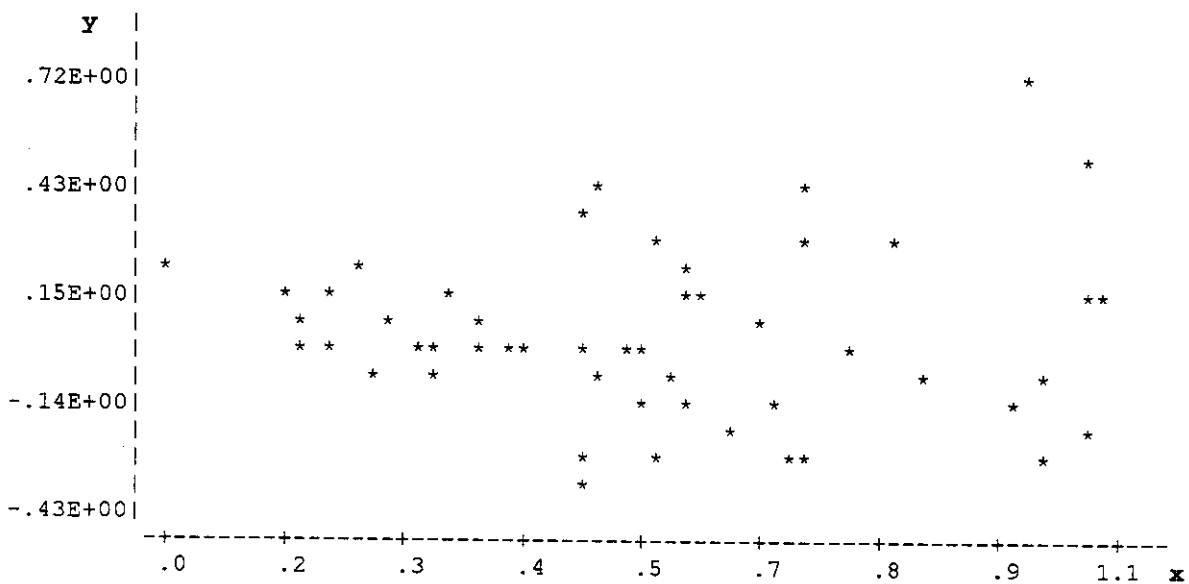


Figura 36: Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* valores das respostas previstas (eixo x) para o modelo bi-linear-quadrático.

O gráfico de distribuição de resíduos na Figura 36 apresenta uma distribuição relativamente aleatória das medidas, mas não completamente. Os parâmetros mais significativos são os que se referem à interação entre o primeiro (x_1) e o terceiro componente da mistura (x_3).

Finalmente, ajustou-se o modelo bi-linear (processo) e cúbico (mistura).

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 0,417 x_1 + 0,622 x_2 + 0,168 x_3 + 0,229 x_1 x_2 + 1,856 x_1 x_3 + 0,470 x_2 x_3 + 1,272 x_1 x_2 x_3 + \\ & (-0,086 x_1 + 0,012 x_2 - 0,168 x_3 + 0,130 x_1 x_2 + 1,622 x_1 x_3 + 0,057 x_2 x_3 - 4,160 x_1 x_2 x_3) z_1 + \\ & (-0,161 x_1 - 0,222 x_2 - 0,010 x_3 - 0,032 x_1 x_2 + 0,457 x_1 x_3 - 0,476 x_2 x_3 - 1,775 x_1 x_2 x_3) z_2 + (- \\ & 0,007 x_1 - 0,010 x_2 - 0,003 x_3 - 1,080 x_1 x_2 + 0,097 x_1 x_3 + 0,299 x_2 x_3 - 0,187 x_1 x_2 x_3) z_1 z_2 \end{aligned} \quad (36)$$

Observando o gráfico de probabilidade acumulada na Figura 37 nota-se que há uma separação evidente entre os pontos pertencentes à reta centrada em zero e os pontos fora da reta. Com a utilização do gráfico de probabilidade acumulada com parâmetros corrigidos (Figura 38) a observação anterior é até mais nítida.

O gráfico de dispersão residual na Figura 39 mostra distribuição aleatória dos pontos e novamente se repete o fato da ampliação do intervalo contendo resíduos com o aumento dos valores de resposta.

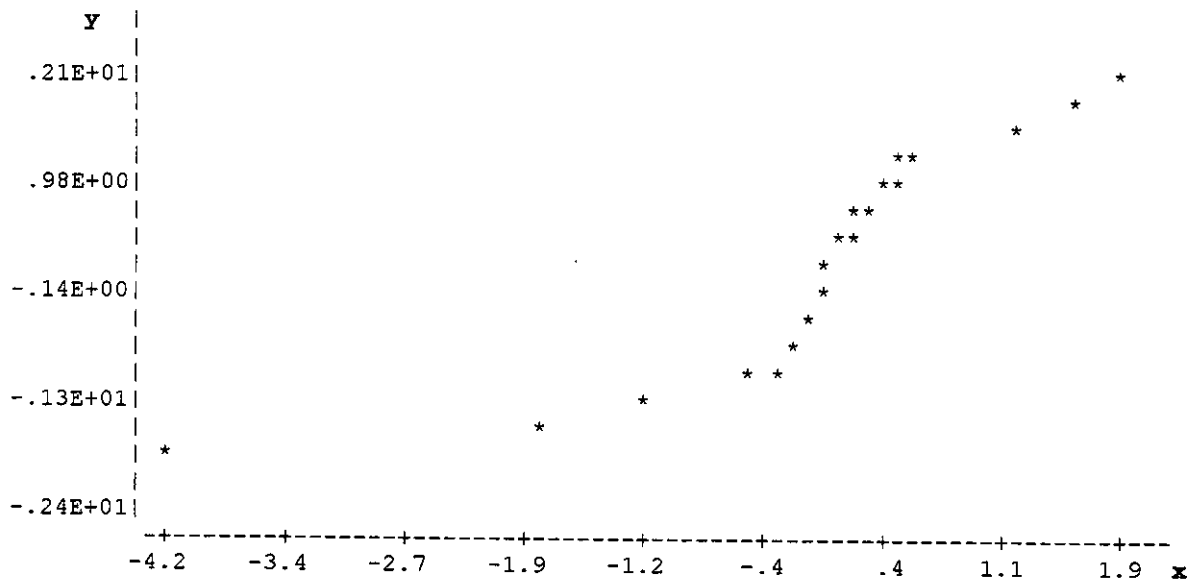


Figura 37: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados (eixo x) para o modelo bi-linear-cúbico.

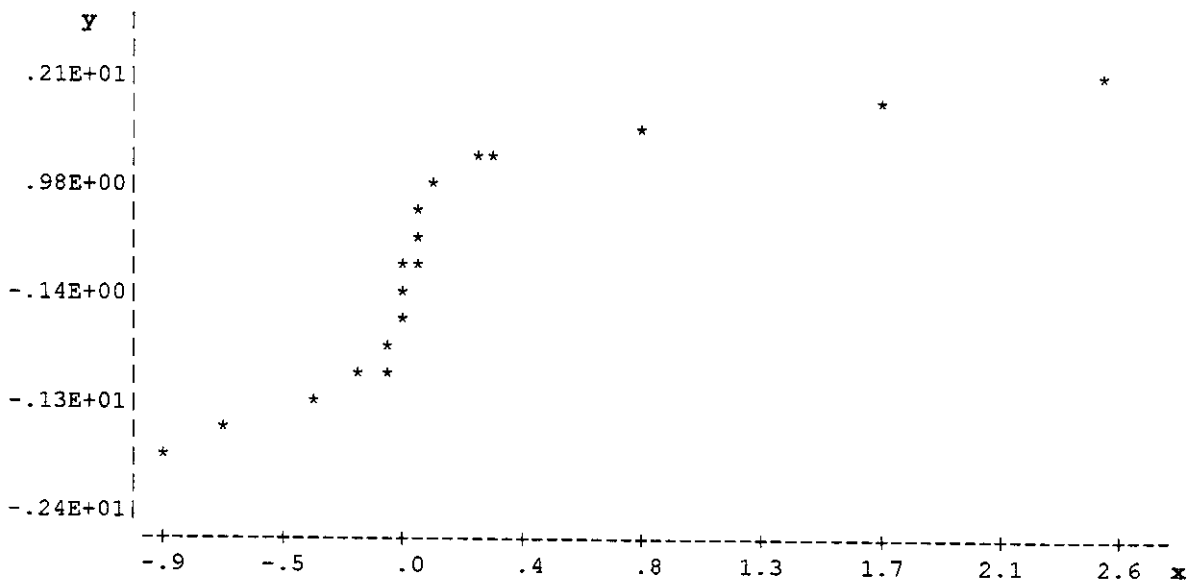


Figura 38: Gráfico de probabilidade acumulada (eixo y) *versus* valores dos parâmetros calculados e corrigidos (eixo x) para o modelo bi-linear-cúbico.

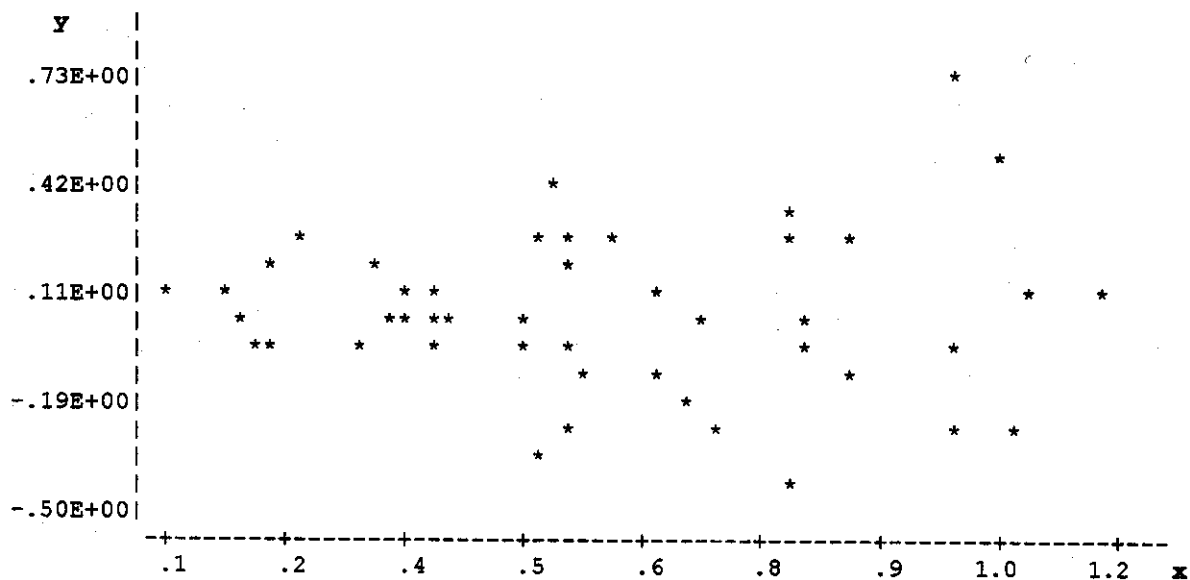


Figura 39 : Gráfico de distribuição de resíduos (eixo y) *versus* os valores das respostas previstas (eixo x) para o modelo bi-linear-cúbico.

Comparando-se todos os modelos ajustados - utilizando os gráficos de probabilidade acumulada, os gráficos de probabilidade acumulada com parâmetros corrigidos e os gráficos de dispersão de resíduos - escolheu-se como melhor modelo o bi-linear (para processo) e cúbico (para mistura). Isto se deve ao fato deste modelo apresentar uma das melhores separações entre efeitos significativos e não significativos, além de possuir um gráfico de dispersão de resíduos aleatório.

Considerando apenas os parâmetros significativos o modelo será:

$$\hat{y} = 1,856 x_1x_3 + 1,272 x_1x_2x_3 + 1,623 x_1x_3z_1 - 4,160 x_1x_2z_1z_2 - 1,775 x_1x_2x_3z_2 - 1,080 x_1x_2z_1z_2 . \quad (37)$$

Observando o modelo anterior, Equação 37, nota-se que os efeitos individuais não são evidentemente significativos, mas os efeitos com interação foram ora sinérgicos e ora antagônicos. A interação do primeiro componente de mistura com o terceiro está pronunciada em quatro dos seis parâmetros significativos, o mesmo acontece com a interação do primeiro componente de mistura com o segundo. Dois parâmetros carregam a interação ternária de todos os componentes de mistura. Há também interações com as variáveis de processo z_1 , z_2 e z_1z_2 . Note que o efeito entre x_1 , x_2 e x_3 é sinérgico, todavia na presença de variáveis de processo torna-se antagônico.

Por fim, deve-se notar que, o comportamento dos resíduos não é completamente aleatório, sendo que predominantemente os resíduos tiveram uma distribuição de valores positivos para todos os modelos ajustados. Outro fato que esteve presente foi a ampliação dos valores dos resíduos com o valor das respostas, ou seja, a indicação de heteroscedasticidade dos dados.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

O método “split-plot” é sem dúvida uma importante ferramenta em otimização de sistemas contendo variáveis de processo e de mistura. Seu formalismo permite simplificar o trabalho no laboratório, facilitando a execução de experimentos. Contudo se, por um lado, a parte experimental é simplificada, por outro lado, a análise e tratamento dos resultados tornam-se mais complexos, não sendo triviais. No caso da otimização de sistemas contendo variáveis de processo e de mistura, que por restrições de ordem de execução não permitam que os experimentos possam ser realizados de forma completamente aleatória, o uso do método “split-plot” será imprescindível.

Com o fim de facilitar a utilização do método foi criado um software com diversas opções de modelos para descrever os sistemas. O software também possui ferramentas de análise estatística com gráficos de probabilidade acumulada, distribuição de resíduos e ANOVA específica para o “split-plot”.

O programa foi testado com cinco conjuntos de dados. Experimentos contendo replicatas permitiram testar o programa e avaliar seu desempenho. Os dados tratados sem replicatas permitiram a utilização de ferramentas como os gráficos de probabilidade acumulada e de distribuição de resíduos para a avaliação e escolha de modelos mais adequados.

Os estudos revelaram que, pelo fato de haver duas fontes de erros envolvidas no método: “main-plot” e “sub-plot”, a precisão na estimativa dos valores dos parâmetros do modelo é diferente. O planejamento “split-plot” perde precisão na determinação do erro “main-plot”, pois a formação dos blocos permite que o erro sistemático se manifeste nos resultados. Todavia, a aleatorização completa dos experimentos dentro dos blocos garante

que a presença de erro sistemático não diminua a precisão na determinação do erro “sub-plot”.

Para que o “split-plot” seja útil ao químico é necessário que ele conheça mais sobre a influência dos erros aleatório e sistemático nas respostas. Somente estudos mais aprofundados sobre como os erros afetam a qualidade dos resultados permitirão o uso do método de forma segura.

Os estudos podem ser feitos com a utilização de dados simulados em que os níveis de erros aleatório e sistemático sejam conhecidos e controlados. Por outro lado, conjuntos de dados conhecidos com replicatas poderiam ser utilizados. Estes poderiam ser divididos em subconjuntos e tratados de diferentes formas, assim como os conjuntos de dados de fatoriais completos forneceriam, pela partição, fatoriais fracionários. Conjunto de dados sem replicatas poderiam ser utilizados em estudos mais profundos com gráficos de probabilidade acumulada e permitiriam avaliar a possibilidade de validar resultados sem a necessidade de replicatas.

Vale notar que o método “split-plot” não se restringe apenas a planejamentos com variáveis de processo e de mistura. Em casos, por exemplo, que existam muitas variáveis de processo num sistema das quais um subconjunto for problemático para se alterar os níveis o “split-plot” pode ser usado com muitas vantagens sobre métodos que requerem aleatoriedade completa na execução dos ensaios individuais.

Por fim, para que o método possa ser realmente aplicado nas diversas situações que ele abrange, é necessário que o software criado neste trabalho seja aprimorado e ampliado.

Bibliografia

¹ Benício B.N., Scarminio I.S., Bruns R.E. Planejamento e Otimização de experimentos, Editora da Unicamp, 1996, Campinas

² Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S. Statistics for experimenters An introduction to design, data analysis and model building, Wiley, 1978, New York

³ Anderson R.L., Bancroft, T.A. Statistical Theory in Research, McGraw-Hill, 1952, New York

⁴ Wooding W.M. *J. Qual. Tech.* 1973, 5, 16

⁵ Cornell J.A. *J. Qual. Tech.* 1988, 20, 2

⁶ Cornell J.A. Gorman J.W. *J. Qual. Tech.* 1984, 16, 21

⁷ Cornell, J.A. *Technometrics* 1975, 17, 25

⁸ Cornell, J.A. *Technometrics* 1977, 19, 237

⁹ Cornell, J.A. *J. Am. Stat. Assoc.* 1971, 66, 42

¹⁰ Cornell, J. A, Experiments with Mistures: Design, Models and the analysis of Mixture data, John Wiley & Sons, 1990, New York

¹¹ Cornell, J.A. *Technometrics* 1976, 9, 18

¹² Cornell J.A. *Technometrics* 1978, 22, 64

¹³ Wooding W.M. *J. Qual. Tech.* 1973, 5, 16

¹⁴ Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments, John Wiley, 1976, New York

¹⁵ Snedecor G.W., Cochran W. G, Statistical Methods, 7th Ed., The Iowa State University Press, Ames, 1980, IA

-
- ¹⁶ Anderson R. L., Bancroft T. A. Statistical Theory in Research, McGraw-Hill, 1952, New York
- ¹⁷ Steel R. G. D., Torrie J. H. Principles and Procedures of Statistics – With Special Reference to the Biological Sciences, Mc-Graw-Hill, 1960, New York
- ¹⁸ Korwar, G.R., Radder, G.D. *Agroforestry Systems* 1994,25, 95
- ¹⁹ Scherer E.E. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 1999, 22, 49
- ²⁰ Groten J.P., Tajima O, Feron V.J., Schoen E.D. *Env. Healt. Persp.*1998, 106, 1361
- ²¹ Ku C.C., Joshi Y.M. *Drug Develop. and indust. Pharm.* 1993, 19, 1505
- ²² Mauricio M., Katta S.K. *J. Food Sci.* 1998, 64, 696
- ²³ Mahungu S.M., Diaz S. *J. Food Sci.* 1999, 47, 279
- ²⁴ Hess B.W., Coleman S.A. *J. Anim. Sci.* 1998, 18
- ²⁵ Mee R.W., Bates R.L. *Technometrics* 1998, 40, 127
- ²⁶ Reis C. A., Andrade J.C., Bruns R.E., Moran R.C.C.P. *Anal. Chim. Acta* 1998, 369,167
- ²⁷ Press W. H., Saul H. T., Vetterling W. T., Brian P. F. Numerical Recipes in FORTRAN: The art of Scientific Computing, Cambridge University Press, 1997, New York
- ²⁸ Morris E.R. Polysaccharide Rheology And In-Mouth Perception In Food Polysaccharides and their applications, Marcel Dekker, 1995
- ²⁹ Lewis M.J. Physical properties of foods and food processing systems, Ellis Horwood Ltd. ,1987, Chichester

³⁰ Lapasin R. e Prici S. Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications, Blackie Academic & Professional, **1995**, London

³¹ Agrawal Y. K., Menon S. K., Patel K. R. *Mikrochim. Acta* **1996**, 122, 256

³² Coedo A. G., Padilla I., Dorado T., Alguacil F. J. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 389, 247

³³ Bejan D. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 390, 255

ANEXO A

Código fonte

!!SPLITPLOT

```
use msimsl
real,dimension (:,:), Allocatable :: IMARC, CMEDIA, X ,xi, XAX, YAY,
XTX,XTY,B,A,MGR, SMV1,SMV2, SMV3,SMV4, &
& SMV5,SMV6,SMV7,SMV8,XMV1,XMV2,XMV3,XMV4,XMV5,XMV6,XMV7,XMV8,B02 ,yprev,res
integer i,j,k,kw,L,M,N, npat,ndep, col,NREPLIC, NCOMPO,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8, &
&GSSREPLIC, GLMP,GSSMPE,GSSMP,GSSMSP,GSSPER,GSSTOT
REAL SOMA, MG, MQ1,MQ2,MQ3,MQ4, MQ5,MQ6,MQ7,MQ8
CHARACTER*10 arqsaida,mr,mp,IFORT10,IMULT04, repet,iargnm
```

```
write(*,1001)
```

```
1001 Format (' *****')
      write(*,1002)
```

```
1002 Format (' !')
      write(*,1003)
```

```
1003 Format (' ! SPLIT-PLOT !')
      write(*,1002)
```

```
      write(*,1002)
```

```
      write(*,1004)
```

```
1004 Format (' ! INSTITUTO DE QUIMICA - UNICAMP !')
      write(*,1001)
```

```
      write(*,1005)
```

```
1005 format (///)
```

```
Print*, 'NOME DO ARQUIVO CONTENDO A MATRIZ DE PLANEJAMENTO'
```

```
      READ*,MP
```

```
Print*, 'NOME DO ARQUIVO COM OS VALORES DAS RESPOSTAS '
```

```
      READ*,MR
```

```
Print*, 'NOME DO ARQUIVO DE SAIDA'
```

```
      read*, ARQSAIDA
```

```
OPEN(2,FILE=ARQSAIDA,status='new')
```

```
OPEN(4,FILE=MR,STATUS='OLD')
```

```
OPEN(10,FILE=MP,STATUS='OLD')
```

```
WRITE(*,2202)
```

```
2202 FORMAT(' ***', ' TIPOS DE RESPOSTAS DIFERENTES.....: ', $)
```

```
READ(*,2203) NDEP
```

```
2203 FORMAT(I3)
```

```
PRINT*, ''
```

```
WRITE(*,2204)
```

```

2204    FORMAT(' ***', ' NUMERO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO <1 - 3>.: ', $ )
      READ(*,2203) NINDE !REPRESENTA O N DE VARIÁVEIS DO PROCESSO

22032   WRITE(*,2205)

2205    FORMAT(/, ' ***', ' NUMERO DE COMPONENTES DA MISTURA <2 - 3>.: ', $ )
      READ(*,2203) NCOMP
        WRITE(*,2015)
2015    FORMAT(/, ' ***', ' NUMERO TOTAL DE ENSAIOS.....: ', $)
      READ(*,2203) NPAT

write(*,2216)

2216    FORMAT(/, ' ***', ' NUMERO DA RESPOSTA PARA FAZER A REGRESSAO.....: ', $)

      READ*, COL

write(*,2217)
2217    FORMAT(/, ' ***', ' NUMERO DE MISTURAS COM DIFERENTES COMPOSICOES.....:
', $)

      READ*, NCOMPO

ncol = ninde+ncomp ! número de colunas da matriz com var de processo e mistura
allocate(YAY(npat,ndep))
allocate(XAX(npat,ncol))

DO 2207 I=1,NPAT

READ(4,*) I, (YAY(I,L), L=1,NDEP)

2208    FORMAT(I4,2X,6F10.5/12(8F10.5/))

READ(10,2208) I, (XAX(I,J), J=1,NCOL)

READ(10,*) I, (XAX(I,J), J=1,NCOL)

2207   end do

write(*,888)
WRITE(2,888)
888    format(///,15X, 'DADOS DE ENTRADA',///,4X,'RESPOSTA E MATRIZ DE
PLANEJAMENTO',/)

      DO I=1,NPAT
        WRITE(*,889) I, (YAY(I,J), J=COL,COL), (XAX(I,J), J=1,Ncol)
        WRITE(2,889) I, (YAY(I,J), J=COL,COL), (XAX(I,J), J=1,Ncol)

889    FORMAT(I4,2X,6F10.5/12(8F10.5/),2X,8F10.5)

```

END DO

Print*, 'QUAL O MODELO PARA AS VARIAVEIS DE PROCESSO ?'
PRINT*, 'LINEAR - DIGITE 1'
PRINT*, 'FATORIAL - DIGITE 2'

READ*, PROC ! MODELO DE PROCESSO

Print*, 'QUAL O MODELO PARA AS VARIAVEIS DE MISTURA ?'
PRINT*, 'LINEAR - DIGITE 1'
PRINT*, 'QUADRATICO - DIGITE 2'
PRINT*, 'CUBICO ESPECIAL - DIGITE 3'

READ*, MIST ! MODELO DE MISTURA

IF (PROC.EQ.1.AND.MIST.EQ.1) GOTO 1 ! LXL(XAX) ! L= LINEAR, C=
CUBICO, F=FATORIAL, Q=QUADRATICO
IF (PROC.EQ.1.AND.MIST.EQ.2) GOTO 2 ! LXQ(XAX)
IF (PROC.EQ.1.AND.MIST.EQ.3) GOTO 3 ! LXC(XAX)
IF (PROC.EQ.2.AND.MIST.EQ.1) GOTO 4 ! FXL(XAX)
IF (PROC.EQ.2.AND.MIST.EQ.2) GOTO 5 ! FXQ(XAX)
IF (PROC.EQ.2.AND.MIST.EQ.3) GOTO 6 ! FXC(XAX)

1 CONTINUE ! LXL(XAX) ! MISTURA LINEAR E PROCESSO LINEAR

IF (NCOMP==2.AND.NINDE==1) THEN !OK
ALLOCATE(X(NPAT,4))
CALL L2XL1 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

IF (NCOMP==2.AND.NINDE==2) THEN
ALLOCATE(X(NPAT,6))
CALL L2XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

IF (NCOMP==2.AND.NINDE==3) THEN
ALLOCATE(X(NPAT,8))
CALL L2XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==1) THEN
ALLOCATE(X(NPAT,6))
CALL L3XL1 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==2) THEN
ALLOCATE(X(NPAT,9))
CALL L3XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==3) THEN
ALLOCATE(X(NPAT,12))
CALL L3XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

GOTO 10

2 CONTINUE ! LXQ !PROCESSO LINEAR E MISTURA QUADRATICO

```
IF (NCOMP==2.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,6))
  CALL L1XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF
```

```
IF (NCOMP==2.AND.NINDE==2) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,9))
  CALL L2XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF
```

```
IF (NCOMP==2.AND.NINDE==3) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,12))
  CALL L3XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF
```

```
IF (NCOMP==3.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,12))
  CALL L1XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF
```

```
IF (NCOMP==3.AND.NINDE==2) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,18))
  CALL L2XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF
```

```
IF (NCOMP==3.AND.NINDE==3) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,24))
  CALL L3XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF
```

GOTO 10

3 CONTINUE !LXC !PROCESSO LINEAR E MISTURA CUBICO

```
IF (NCOMP==2.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,6))
  CALL L1XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF
```

```
IF (NCOMP==2.AND.NINDE==2) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,9))
  CALL L2XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF
```

```
IF (NCOMP==2.AND.NINDE==3) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,12))
  CALL L3XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF
```

```
IF (NCOMP==3.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE(X(NPAT,14))
  CALL L1XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF
```

```

      IF (NCOMP==3.AND.NINDE==2) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,21))
      CALL L2XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==3.AND.NINDE==3) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,28))
      CALL L3XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      GOTO 10

4    CONTINUE ! FXL !PROCESSO FATORIAL E MISTURA LINEAR

      IF (NCOMP==2.AND.NINDE==1) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,4))
      CALL F1XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==2.AND.NINDE==2) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,8))
      CALL F2XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==2.AND.NINDE==3) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,16))
      CALL F3XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==3.AND.NINDE==1) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,6))
      CALL F1XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==3.AND.NINDE==2) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,12))
      CALL F2XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==3.AND.NINDE==3) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,24))
      CALL F3XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      GOTO 10

5    CONTINUE ! FXQ !MISTURA QUADRATICO E PROCESSO FATORIAL

      IF (NCOMP==2.AND.NINDE==1) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,6))
      CALL F1XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==2.AND.NINDE==2) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,12))
      CALL F2XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

      IF (NCOMP==2.AND.NINDE==3) THEN
      ALLOCATE(X(NPAT,24))
      CALL F3XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
      END IF

```

```

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,12))
  CALL F1XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF

```

```

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==2) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,24))
  CALL F2XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF

```

```

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==3) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,48))
  CALL F3XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL)!OK
END IF

```

```

GOTO 10

```

```

6    CONTINUE ! FXC !MISTURA CUBICO E PROCESSO FATORIAL

```

```

IF (NCOMP==2.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,6))
  CALL F1XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF !OK

```

```

IF (NCOMP==2.AND.NINDE==2) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,12))
  CALL F2XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF !OK

```

```

IF (NCOMP==2.AND.NINDE==3) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,24))
  CALL F3XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF !OK

```

```

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==1) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,14))
  CALL F1XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

```

```

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==2) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,28))
  CALL F2XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

```

```

IF (NCOMP==3.AND.NINDE==3) THEN
  ALLOCATE (X (NPAT,56))
  CALL F3XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL)
END IF

```

```

10   CONTINUE

```

```

kw = SIZE(x, DIM = 2)

```

```

                !//////////\!!!!!!
                !      REGRESSÃO      !
                !\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\!

ALLOCATE (XTX (KW, KW))
ALLOCATE (XTY (KW, NDEP))
ALLOCATE (B (KW, ndep))
ALLOCATE (B02 (KW, ndep))

      XTX = matmul (transpose (X), X)

      XTY = matmul (transpose (X), YAY)

      call gaussj2 (XTX, KW, KW) !FAZER INVERSÃO

      B = matmul (XTX, XTY)

      DO I=1, KW
        B02 (I, 1) = B (I, 1)
      END DO

      DO I=1, KW
        B02 (I, 1) = B (I, 1) /xtx(i,i)
      END DO

      k=kw
CALL PLOTS (1, KW, B02)

allocate (yprev (npat, 1))
allocate (RES (npat, 1))

yprev = matmul (x, B)

do i=1, npat
res(i,1) = YAY(I,1) - YPREV(I,1)

      END DO

      !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

      PRINT*, ''
PRINT*, ''
PRINT*, '      ENSAIO      RESPOSTA      RESPOSTA      RESIDUO'
PRINT*, '      PREVISTA'
PRINT*, '
PRINT*, '

write(2, 9929)
  9929 format (//, 2x, '      ENSAIO      RESPOSTA      RESPOSTA      RESIDUO')

write(2, 9939)
  9939 format (3x, '      PREVISTA' , /)
      write(2, *) '      -----'

```

```

SOMA=0
DO I=1, NPAT
SOMA=SOMA + YAY(I,COL)
END DO
MG = SOMA / NPAT

!SOMA QUADRATICA TOTAL - SSTOT
SSTOT=0
DO I=1, NPAT
SSTOT = SSTOT + (MG - YAY(I,COL))**2
GSSTOT = NPAT-1
END DO

!MÉDIA POR QUADRANTE (MQ) !

!UMA VARIÁVEL DE PROCESSO
IF(NINDE==1) CALL MQZ1(XAX,YAY,MQ1,MQ2,K1,K2,NPAT,NCOL,NDEP,COL)
!DUAS VARIÁVEIS DE PROCESSO
IF(NINDE==2) CALL
MQZ2(XAX,YAY,MQ1,MQ2,MQ3,MQ4,K1,K2,K3,K4,NPAT,NCOL,NDEP,COL)
!TRES VARIÁVEIS DE PROCESSO
IF(NINDE==3) CALL
MQZ3(XAX,YAY,MQ1,MQ2,MQ3,MQ4,MQ5,MQ6,MQ7,MQ8,K1,K2,K3,K4,K5,K6,K7,K8,NPAT,NCOL,ND
EP,COL)

!!!!!!!!!!!!!!!!!!MEDIA GERAL DAS REPLICATAS!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

ALLOCATE(A(NPAT,1))
ALLOCATE(MGR(NPAT,1)) !MEDIA GERAL DAS REPLICATAS (PRIMEIRA,
SEGUNDA,...)

J=1
DO L=1, NPAT
!MGR(L,0)=0.0 ! ZERANDO O VETOR

K=L+1
A(1,1) = XAX(1,1)* SQRT(7.0) + XAX(1,2)- 7/9 + XAX(1,3)/SQRT(8.0) +
XAX(1,4)**3- XAX(1,5)/3 + XAX(1,5)
A(K,1) = XAX(K,1)* SQRT(7.0) + XAX(K,2)- 7/9 + XAX(K,3)/SQRT(8.0) +
XAX(K,4)**3- XAX(K,5)/3 + XAX(K,5)
!OBS CASO NÃO TENHA QUE DIFERENCIAR PARA CADA SITUÇÃO COM DIFERENTE N
DE COMPONENTES
IF(A(1,1)==A(K,1)) THEN
J=J+1
END IF
NREPLIC = J
END DO

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!MAIN PLOT SS = SSMP !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!MAIN PLOT MS = SSMS !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

IF(NINDE == 1) THEN
SS = (MQ1-MG)*(MQ1-MG) + (MQ2-MG)*(MQ2-MG)

```

```

SSMP1 = NREPLIC * NCOMPO* SS
END IF

```

```

IF(NINDE == 2) THEN
SS = (MQ1-MG)*(MQ1-MG) + (MQ2-MG)*(MQ2-MG)+(MQ3-MG)*(MQ3-MG) + &
& (MQ4-MG)*(MQ4-MG)
SSMP1 = NREPLIC * NCOMPO* SS
END IF

```

```

IF(NINDE ==3)THEN
SS = (MQ1-MG)*(MQ1-MG) + (MQ2-MG)*(MQ2-MG)+(MQ3-MG)*(MQ3-MG) + &
& (MQ4-MG)*(MQ4-MG)+ (MQ5-MG)*(MQ5-MG)+(MQ6-MG)*(MQ6-MG)+ &
& (MQ7-MG)*(MQ7-MG)+(MQ8-MG)*(MQ8-MG)
SSMP1 = NREPLIC * NCOMPO* SS
END IF

```

```

!!!!!!! GRAUS DE LIBERDADE DO MAIN PLOT GLMP
GLMP = ((2**NINDE)-1) !DF
SSMS1 = SSMP1 / ((2**NINDE)-1) !MS

```

```

DO K=1, NREPLIC
SOMA=0.0
DO I=K, NPAT, NREPLIC
SOMA = SOMA + YAY(I,COL)
END DO
MGR(K,1) = SOMA / (NPAT/NREPLIC)
END DO

```

```

DO I=NREPLIC + 1, NPAT
MGR(I,1)=0.0
END DO

```

```

ALLOCATE(SMV1(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV2(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV3(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV4(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV5(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV6(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV7(NREPLIC,1))
ALLOCATE(SMV8(NREPLIC,1))
ALLOCATE(IMARC(NPAT,1))
ALLOCATE(CMEDIA(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV1(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV2(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV3(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV4(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV5(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV6(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV7(NCOMPO,1))
ALLOCATE(XMV8(NCOMPO,1))

```

```

IF(NINDE==1) CALL MRQ1(XAX,YAY,NPAT,NREPLIC,COL,NCOL,NDEP,
SMV1,SMV2,&
& XMV1,XMV2)
!DUAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

```

```

        IF (NINDE==2) CALL MRQ2 (XAX, YAY, NPAT, NREPLIC, COL, NCOL, NDEP,
NCOMPO, SMV1, SMV2, SMV3 &
        &, SMV4, XMV1, XMV2, XMV3, XMV4)
        !TRES VARIABEIS DE PROCESSO
        IF (NINDE==3) CALL MRQ3 (XAX, YAY, NPAT, NREPLIC, COL, NCOL, NDEP,
NCOMPO, SMV1, SMV2, &
        & SMV3, SMV4, SMV5, SMV6, SMV7, SMV8, XMV1, XMV2,
XMV3, XMV4, XMV5, XMV6, XMV7, XMV8)

```

!MÉDIA DAS COMPOSIÇÕES

```

DO I=1, NPAT
A(I,1) =0
IMARC(I,1)=0
END DO

DO I=1, NPAT
A(I,1)= SQRT(2.0)* XAX(I,NINDE+1) + (SQRT(3.0)/5)*XAX(I,NINDE+2) +
5/9 *XAX(I,NINDE+3)
END DO

```

```

K=0
DO I=1, NPAT
IF (IMARC(I,1)==1) GOTO 87
K=K+1
SOMA= YAY(I,COL)

```

```

DO J=I+1, NPAT
IF (A(J,1) == A(I,1)) THEN
IMARC(J,1) =1
SOMA = SOMA + YAY(J,COL )
END IF
END DO

```

CMEDIA(K,1)= SOMA / (NPAT/NCOMPO)

87 END DO

!!MAIN REP-INTERACTION !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

```

IF (NINDE==1) THEN
SOMA1=0;SOMA2=0
DO I=1, NREPLIC
P1= SMV1(I,1)-MGR(I,1) - MQ1 + MG
P2= SMV2(I,1)-MGR(I,1) - MQ2 + MG
SOMA1 = SOMA1 + P1**2
SOMA2 = SOMA2 + P2**2
END DO
SOMAT =SOMA1+SOMA2
END IF

```

IF (NINDE==2) THEN

```

SOMA1=0;SOMA2=0;SOMA3=0;SOMA4=0
DO I=1, NREPLIC
P1= SMV1(I,1)-MGR(I,1) - MQ1 + MG
P2= SMV2(I,1)-MGR(I,1) - MQ2 + MG
P3= SMV3(I,1)-MGR(I,1) - MQ3 + MG

```

```

P4= SMV4(I,1)-MGR(I,1) - MQ4 + MG
SOMA1 = SOMA1 + P1**2
SOMA2 = SOMA2 + P2**2
SOMA3 = SOMA3 + P3**2
SOMA4 = SOMA4 + P4**2
END DO

SOMAT =SOMA1+SOMA2+SOMA3+SOMA4

END IF

IF(NINDE==3) THEN

SOMA1=0;SOMA2=0;SOMA3=0;SOMA4=0; &
& SOMA5=0;SOMA6=0;SOMA7=0;SOMA8=0
DO I=1, NREPLIC
P1= SMV1(I,1)-MGR(I,1) - MQ1 + MG
P2= SMV2(I,1)-MGR(I,1) - MQ2 + MG
P3= SMV3(I,1)-MGR(I,1) - MQ3 + MG
P4= SMV4(I,1)-MGR(I,1) - MQ4 + MG
P5= SMV5(I,1)-MGR(I,1) - MQ5 + MG
P6= SMV6(I,1)-MGR(I,1) - MQ6 + MG
P7= SMV7(I,1)-MGR(I,1) - MQ7 + MG
P8= SMV8(I,1)-MGR(I,1) - MQ8 + MG

SOMA1 = SOMA1 + P1**2
SOMA2 = SOMA2 + P2**2
SOMA3 = SOMA3 + P3**2
SOMA4 = SOMA4 + P4**2
SOMA5 = SOMA5 + P5**2
SOMA6 = SOMA6 + P6**2
SOMA7 = SOMA7 + P7**2
SOMA8 = SOMA8 + P8**2

END DO

SOMAT = SOMA1+SOMA2+SOMA3+SOMA4+ &
& SOMA5+SOMA6+SOMA7+SOMA8

END IF

SSMPE = (NREPLIC-1)*NCOMPO* SOMAT

SMMPE = SSMPE / ((NREPLIC-1)*(2**NINDE-1)) !MS
GSSMPE = ((NREPLIC-1)*(2**NINDE-1))!DF

IF (NINDE==1) THEN
SOMA1=0;SOMA2=0
DO I=1, ncompo
P1= XMV1(I,1)-CMEDIA(I,1) - MQ1 + MG
P2= XMV2(I,1)-CMEDIA(I,1) - MQ2 + MG

SOMA1 = SOMA1 + P1**2
SOMA2 = SOMA2 + P2**2
END DO
SOMATAO =SOMA1+SOMA2
END IF

```



```

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!! SSREPLICATA!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SREP=0
DO I=1, NREPLIC
SREP=SREP + (MGR(I,1)- MG)**2
END DO
SSREPLIC = SREP * NPAT / NREPLIC
GSSREPLIC = NREPLIC-1 !GRAUS DE LIBERDADE

SMSSREPLIC = SSREPLIC / GSSREPLIC  IMS

```

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!SAIDA NA TELA!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!1

F'

```

WRITE(2,3101)
WRITE(2,3102)
WRITE(2,3103)
WRITE(2,3104)
WRITE(2,3105)  SSREPLIC,GSSREPLIC, SMSSREPLIC
WRITE(2,3106)  SSMP1,GLMP,SSMS1,((SSMS1/SMMPE))
WRITE(2,3107)
WRITE(2,3108)  SSMP2,GSSMP2,SSMP2
WRITE(2,3109)  SS2,GSSMP,SSMP,((SSMP/SMSSPER))
WRITE(2,3110)
WRITE(2,3111)  SSMS1,GSSMS1,SSMS1,((SSMS1/SMSSPER))
WRITE(2,3112)  SSMS2,GSSMS2,SSMS2,((SSMS2/SMSSPER))

```

```

3101
FORMAT(//,5X,'.....')
')
3102  FORMAT( 5X,  '.....'
ANOVA.....')
3103  FORMAT( 5X,
'.....')
3104  FORMAT(//,5X,'FONTE                SS                DF                MS
F')
3105  FORMAT(5X,'REP', 11X,1F12.5,6X,I4,2X,1F12.5)
3106  FORMAT(5X,'MAIN-PLOT', 5X,1F12.5,6X,I4,2X,1F12.5,5X,1F12.5)
3107  FORMAT(5X,'MAIN-PLOT')
3108  FORMAT(5X,'ERROR', 9X,1F12.5,6X,I4,2X,1F12.5)
3109  FORMAT(5X,'SUB-PLOT', 6X,1F12.5,6X,I4,2X,1F12.5,5X,1F12.5)
3110  FORMAT(5X,'MAIN-BY SUB-PLOT')
3111  FORMAT(5X,'INTERACTION', 3X,1F12.5,6X,I4,2X,1F12.5,5X,1F12.5)
3112  FORMAT(5X,'SUBPLOT-ERROR', 1X,1F12.5,6X,I4,2X,1F12.5)
3113  FORMAT(5X,'TOTAL', 9X, 1F12.5,6X,I4)

```

END

SUBROUTINE PLOTS (TYPE, NUM, EFF)

490 RETURN
END

```
510      DO 520 I=1,NUM
      ARG=(DBLE(I)-.50D0)/DBLE(NUM)
```

520 CONTINUE

```

      CALL SVRGN (NUM,VALS, SORTV)

      WRITE(*,525)
      WRITE(2,525)
525    FORMAT(///,20X,'GRAFICO NORMAL DAS ESTIMATIVAS')

      DO 190 J=1,N
      SOBS(J)=OBS(J)
190    CONTINUE
      I=1
101    IF(I-N) 102,102,103
102    I=I+1
      GO TO 101
103    M=I-1
104    M=M/2
      IF(M) 110,110,105
105    K=N-M
      DO 109 J=1,K
      I=J+M
106    I=I-M
      IF(I) 109,109,107
107    L=I+M
      IF (SOBS(L)-SOBS(I)) 108,108,109
108    S=SOBS(I)
      SOBS(I)=SOBS(L)
      SOBS(L)=S
      GO TO 106
109    CONTINUE
      GO TO 104
110    RETURN
      END
      REAL*8 A0,A1,A2,A3,B1,B2,B3,B4,C0,C1,C2,C3,D1,D2,P,Q,R

      A0=2.50662823884D0
      A1=-18.61500062529D0
      A2=41.39119773534D0
      A3=-25.44106049637D0
      B1=-8.47351093090D0
      B2=23.08336743743D0
      B3=-21.06224101826D0
      B4=3.13082909833D0
      C0=-2.78718931138D0
      C1=-2.29796479138D0
      C2=4.85014127135D0
      C3=2.32121276858D0
      D1=3.54388924762D0
      D2=1.63706781897D0
      Q=P-.50D0
      IF (DABS(Q) .GT. .42D0) GO TO 100
      R=Q*Q
      PN=Q*((A3*R+A2)*R+A1)*R+A0/((((B4*R+B3)*R+B2)*R+B1)*R+1.0D0)
      RETURN
100    R=P
      IF(Q .GT. 0.0D0) R=1.0D0-P
      R=DSQRT(-DLOG(R))
      PN=((C3*R+C2)*R+C1)*R+C0/((D2*R+D1)*R+1.0D0)
      IF(Q .LT. 0.0D0) PN=-PN
      RETURN

```

```

END
SUBROUTINE PLTTR2(N,HORIZ,VERT) ! Subrotina para fazer o gráfico!@
INTEGER I,J,K,COUNT,PRNTFLG(75)
REAL VERT(N)

REAL HORIZ(100),UP,LO,MX,MN,X(100), DX,DY,XMIN,XMAX
CHARACTER*1 PRNTLN(68),PRNTCHR(6)!,GO
CHARACTER*1 PRNTCHR(6)
DATA PRNTCHR/' ','*','*','*','*','*','*'/

MN=9999999999.9D0
MX=-9999999999.9D0
DO 900 I=1,N
IF (HORIZ(I) .GT. MX) MX=HORIZ(I)
IF (HORIZ(I) .LT. MN) MN=HORIZ(I)
900 CONTINUE

IF (MX.NE.MN) GOTO 902
MX=MX+1.0D0
MN=MN-1.0D0
902 XMIN=MN
XMAX=MX
DX=(MX-MN)/64.0D0

MN=9999999999.9D0
MX=-9999999999.9D0
DO 905 I=1,N
IF (VERT(I) .GT. MX) MX=VERT(I)
IF (VERT(I) .LT. MN) MN=VERT(I)
905 CONTINUE
IF (MX.NE.MN) GOTO 908
MX=MX+1.0D0
MN=MN-1.0D0
908 DY=(MX-MN)/15.0D0

WRITE(*,910)
WRITE(2,910)
910 FORMAT(/,1x' Y.',1x,'|',/,9x,'|')
LO=MX
COUNT=3
DO 940 I=1,17
DO 915 J=1,65
PRNTFLG(J)=1
915 CONTINUE
UP=LO
LO=UP-DY
DO 917 K=1,N
IF ((VERT(K).GT.LO).AND.(VERT(K).LE.UP)) THEN

J= INT(((HORIZ(K)-XMIN)/DX)) + 1

PRNTFLG(J)=PRNTFLG(J)+1
IF (PRNTFLG(J) .GT. 6) PRNTFLG(J)=6
END IF
917 CONTINUE
IF (COUNT .EQ. 3) THEN

```

```

WRITE(*,920) UP, (PRNTCHR(PRNTFLG(J)), J=1, 65)
WRITE(2,920) UP, (PRNTCHR(PRNTFLG(J)), J=1, 65)

920   FORMAT(1X,E8.2,'| ',65A1)
      COUNT=0
      ELSE
      WRITE(*,925) (PRNTCHR(PRNTFLG(J)), J=1, 65)
      WRITE(2,925) (PRNTCHR(PRNTFLG(J)), J=1, 65)
925   FORMAT(9X,'| ',65A1)
      COUNT=COUNT+1
      END IF
940   CONTINUE
      WRITE(*,945)
      WRITE(2,945)
945   FORMAT(10X,'-+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----')
      DX=(XMAX-XMIN)/8.0D0
      DO 950 I=1,9
      X(I)=XMIN+DBLE(I-1)*DX
950   CONTINUE
      WRITE(*,960) (X(I), I=1, 9)
      WRITE(2,960) (X(I), I=1, 9)

960   FORMAT(7X,9(F6.1,2X),//,40X,'X')

      pause
      RETURN
      END

      WRITE(*,70)
70    FORMAT(//,1X,'***',' DIGITE <CR> PARA ', 'CONTINUAR ',\ )
      READ(*,75) GO
75    FORMAT(A1)

      RETURN
      END

      SUBROUTINE MRQ3(XAX,YAY,NPAT,NREPLIC,COL,NCOL,NDEP,
NCOMPO,SMV1,SMV2,SMV3, &
& SMV4,SMV5,SMV6,SMV7,SMV8,XMV1,XMV2, XMV3,XMV4,XMV5,XMV6,XMV7,XMV8
)
      real,dimension (:,:), Allocatable :: V1,V2,V3,V4,V5,V6,V7,V8,A
      INTEGER      NREPLIC, NPAT, ndep, col, ncol
      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), YAY(NPAT,NDEP), SMV1((NREPLIC),1), &
& SMV2((NREPLIC),1), SMV3((NREPLIC),1), SMV4((NREPLIC),1), &
SMV5((NREPLIC),1), SMV6((NREPLIC),1), SMV7((NREPLIC),1),
SMV8((NREPLIC),1), &
& XMV1(NCOMPO,1), XMV2(NCOMPO,1), XMV3(NCOMPO,1), XMV4(NCOMPO,1), &
& XMV5(NCOMPO,1), XMV6(NCOMPO,1), XMV7(NCOMPO,1), XMV8(NCOMPO,1)

```

```

      ALLOCATE (A(NPAT,1))
      ALLOCATE (V1(NPAT,1))
      ALLOCATE (V2(NPAT,1))
      ALLOCATE (V3(NPAT,1))
      ALLOCATE (V4(NPAT,1))
      ALLOCATE (V5(NPAT,1))
      ALLOCATE (V6(NPAT,1))
      ALLOCATE (V7(NPAT,1))
      ALLOCATE (V8(NPAT,1))

SOMA1=0;SOMA2=0;SOMA3=0;SOMA4=0;SOMA5=0;SOMA6=0;SOMA7=0;SOMA8=0
      K1=0;K2=0;K3=0;K4=0;K5=0;K6=0;K7=0;K8=0

      DO I=1,NPAT
      A(I,1)=0
      END DO

      DO I=1,NPAT
      V1(I,1)=0; V2(I,1)=0; V3(I,1)=0; V4(I,1)=0; &
      V5(I,1)=0; V6(I,1)=0; V7(I,1)=0; V8(I,1)=0

      A(I,1)= 5.0*XAX(I,1)+ 2*XAX(I,2)- XAX(I,3)

      IF (A(I,1)== -6.000000) THEN      !QUADRANTE 1
      K1=K1+1
      V1(K1,1)= YAY(I,COL)

      END IF

      IF (A(I,1)== 4.000000) THEN ! QUADRANTE 2
      K2=K2+1
      V2(K2,1)= YAY(I,COL)

      END IF

      IF (A(I,1)== -2.000000) THEN ! QUADRANTE 3
      K3=K3+1
      V3(K3,1)= YAY(I,COL)

      END IF

      IF (A(I,1)==8.000000) THEN ! QUADRANTE 4
      K4=K4+1
      V4(K4,1)= YAY(I,COL)
      END IF

      IF (A(I,1)== -8.000000) THEN ! QUADRANTE 5
      K5=K5+1
      V5(K5,1)= YAY(I,COL)
      END IF

      IF (A(I,1)== 2.000000) THEN      ! QUADRANTE 6
      K6=K6+1
      V6(K6,1)= YAY(I,COL)
      END IF

      IF (A(I,1)== -4.000000) THEN      ! QUADRANTE 7
      K7=K7+1

```

```
V7(K7,1) = YAY(I,COL)
END IF
```

```
IF (A(I,1) == 6.000000) THEN      ! QUADRANTE 8
K8=K8+1
V8(K8,1) = YAY(I,COL)
END IF
END DO
```

```
! MEDIAS DAS REPLICATAS DOS VETORES V1, V2 , V3 A V8 !
```

```
DO K=1, NREPLIC
  SOMA1=0;SOMA2=0;SOMA3=0;SOMA4=0;SOMA5=0;SOMA6=0;SOMA7=0;SOMA8=0
```

```
DO I=K, NPAT, NREPLIC
```

```
SOMA1 = SOMA1 +V1(I,1)
SOMA2 = SOMA2 +V2(I,1)
SOMA3 = SOMA3 +V3(I,1)
SOMA4 = SOMA4 +V4(I,1)
SOMA5 = SOMA5 +V5(I,1)
SOMA6 = SOMA6 +V6(I,1)
SOMA7 = SOMA7 +V7(I,1)
SOMA8 = SOMA8 +V8(I,1)
```

```
SMV1(K,1) = SOMA1 / NCOMPO
SMV2(K,1) = SOMA2 / NCOMPO
SMV3(K,1) = SOMA3 / NCOMPO
SMV4(K,1) = SOMA4 / NCOMPO
SMV5(K,1) = SOMA5 / NCOMPO
SMV6(K,1) = SOMA6 / NCOMPO
SMV7(K,1) = SOMA7 / NCOMPO
SMV8(K,1) = SOMA8 / NCOMPO
```

```
END DO
END DO
```

```
!MÉDIA DAS RESPOSTAS (REPLICATAS) PARA CADA COMPOSIÇÃO DENTRO DE
CADA QUADRANTE
```

```
K=0
DO I=1, NREPLIC*NCOMPO, NREPLIC      !CHAMAR NCOMPO NA SUB
K=K+1; SV1=0; SV2=0; SV3=0; SV4=0;SV5=0; SV6=0; SV7=0; SV8=0
```

```
DO J=I, I+(NREPLIC-1)
SV1=SV1+V1(J,1)
SV2=SV2+V2(J,1)
SV3=SV3+V3(J,1)
SV4=SV4+V4(J,1)
SV5=SV5+V5(J,1)
SV6=SV6+V6(J,1)
SV7=SV7+V7(J,1)
SV8=SV8+V8(J,1)
```

```
END DO
XMV1(K,1) = SV1/NREPLIC
XMV2(K,1) = SV2/NREPLIC
```

```

      XMV3(K,1)= SV3/NREPLIC
      XMV4(K,1)= SV4/NREPLIC
      XMV5(K,1)= SV5/NREPLIC
      XMV6(K,1)= SV6/NREPLIC
      XMV7(K,1)= SV7/NREPLIC
      XMV8(K,1)= SV8/NREPLIC

      END DO

      RETURN
      END

      SUBROUTINE MRQ2(XAX,YAY,NPAT,NREPLIC,COL,NCOL,NDEP, NCOMPO,
SMV1,SMV2,SMV3,SMV4,&
      & XMV1,XMV2,XMV3,XMV4)
      real,dimension (:,:), Allocatable :: V1,V2,V3,V4, A
      INTEGER      NREPLIC, NPAT, ndep, col, ncol
      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), YAY(NPAT,NDEP), SMV1((NREPLIC),1),&
      & SMV2((NREPLIC),1),SMV3((NREPLIC),1), SMV4((NREPLIC),1),
SMV1(NCOMPO,1),XMV2(NCOMPO,1),&
      & XMV3(NCOMPO,1), XMV4(NCOMPO,1)
      REAL SOMA1, SOMA2
      ALLOCATE(V1(NPAT,1))
      ALLOCATE(V2(NPAT,1))
      ALLOCATE(V3(NPAT,1))
      ALLOCATE(V4(NPAT,1))
      ALLOCATE(A(NPAT,1))

      K1=0;K2=0;K3=0;K4=0

      DO I=1,NPAT
      V1(I,1)=0; V2(I,1)=0; V3(I,1)=0; V4(I,1)=0
      A(I,1)= 2.0*XAX(I,1)+ XAX(I,2)

      IF (A(I,1)== -3.0) THEN
      K3 = K3+1
      V3(K3,1)= YAY(I,COL)
      END IF

      IF (A(I,1)== -1.0) THEN
      K1 = K1+1
      V1(K1,1)= YAY(I,COL)
      END IF

      IF (A(I,1)== 3.0) THEN
      K2 = K2+1
      V2(K2,1)= YAY(I,COL)
      END IF

      IF (A(I,1)== 1.0) THEN
      K4 = K4+1
      V4(K4,1)= YAY(I,COL)
      END IF
      END DO
      ! MEDIAS DAS REPLICATAS DOS VETORES V1, V2 , V3 E V4 !

      DO K=1, NREPLIC
      SOMA1=0;SOMA2=0;SOMA3=0;SOMA4=0

```

```

      DO I=K, NPAT, NREPLIC

      SOMA1 = SOMA1 +V1(I,1)
      SOMA2 = SOMA2 +V2(I,1)
      SOMA3 = SOMA3 +V3(I,1)
      SOMA4 = SOMA4 +V4(I,1)

      SMV1(K,1) = SOMA1 / NCOMPO
      SMV2(K,1) = SOMA2 / NCOMPO
      SMV3(K,1) = SOMA3 / NCOMPO
      SMV4(K,1) = SOMA4 / NCOMPO
      END DO
      END DO

      !MÉDIA DAS RESPOSTAS (REPLICATAS) PARA CADA COMPOSIÇÃO DENTRO DE
      CADA QUADRANTE

      K=0
      DO I=1, NREPLIC*NCOMPO, NREPLIC      !CHAMAR NCOMPO NA SUB
      K=K+1; SV1=0; SV2=0; SV3=0; SV4=0

      DO J=I, I+(NREPLIC-1)
      SV1=SV1+V1(J,1)
      SV2=SV2+V2(J,1)
      SV3=SV3+V3(J,1)
      SV4=SV4+V4(J,1)
      END DO
      XMV1(K,1)= SV1/NREPLIC
      XMV2(K,1)= SV2/NREPLIC
      XMV3(K,1)= SV3/NREPLIC
      XMV4(K,1)= SV4/NREPLIC

      END DO

      RETURN
      END

      SUBROUTINE MRQ1(XAX,YAY,NPAT,NREPLIC,COL,NCOL,NDEP, NCOMPO,
      SMV1,SMV2, XMV1,XMV2)
      real,dimension (:,:), Allocatable :: VI,VII
      INTEGER      NREPLIC, NPAT, ndep, col, ncol
      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), YAY(NPAT,NDEP),
      SMV1((NREPLIC),1), SMV2((NREPLIC),1), &
      XMV1(NCOMPO,1), XMV2(NCOMPO,1)
      REAL SOMA1, SOMA2
      N2=NPAT/2

      ALLOCATE(VI(NPAT,1))
      ALLOCATE(VII(NPAT,1))

      DO I=1, NPAT
      VI(I,1)=0
      VII(I,1)=0
      END DO

      L1=0; K1=0

      DO I=1, NPAT
      IF(XAX(I,1) == -1.0) THEN

```

```

        K1=K1+1
        VI(K1,1) = YAY(I,COL)
    END IF

    IF(XAX(I,1) == 1.0) THEN
        L1=L1+1
        VII(L1,1)= YAY(I,COL)
    END IF
END DO

!MEDIA DAS REPLICATAS V1 E V2!

DO K=1 , NREPLIC
    SOMA1=0; SOMA2=0
    DO I=K, NPAT, NREPLIC
        SOMA1= SOMA1 + VI(I,1)
        SOMA2= SOMA2 + VII(I,1)

        SMV1(K,1) = SOMA1 / NCOMPO !MEDIA DAS REPLICATAS PARA Z1 = -1

        SMV2(K,1) = SOMA2 / NCOMPO !MEDIA DAS REPLICATAS PARA Z2 = 1
    END DO
END DO

!MÉDIA DAS RESPOSTAS (REPLICATAS) PARA CADA COMPOSIÇÃO DENTRO DE
CADA QUADRANTE

K=0
DO I=1, NREPLIC*NCOMPO, NREPLIC      !CHAMAR NCOMPO NA SUB
    K=K+1; SV1=0; SV2=0
    DO J=I, I+(NREPLIC-1)
        SV1=SV1+VI(J,1)
        SV2=SV2+VII(J,1)
    END DO
    XMV1(K,1)= SV1/NREPLIC
    XMV2(K,1)= SV2/NREPLIC
END DO

RETURN

END

SUBROUTINE
MQZ3(XAX,YAY,MQ1,MQ2,MQ3,MQ4,MQ5,MQ6,MQ7,MQ8,K1,K2,K3,K4,K5,K6,K7,K8,NPAT,NCOL,ND
EP,COL)
    INTEGER COL
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), YAY(NPAT,NDEF)
    REAL MQ1,MQ2,MQ3,MQ4,MQ5,MQ6,MQ7,MQ8
    SOMA1=0;SOMA2=0;SOMA3=0;SOMA4=0;SOMA5=0;SOMA6=0;SOMA7=0;SOMA8=0
    K1=0;K2=0;K3=0;K4=0;K5=0;K6=0;K7=0;K8=0

    DO I=1,NPAT
        A= 5.0*XAX(I,1)+ 2.0*XAX(I,2) -1.0* XAX(I,3)

        !@ write(2,*) a, k4

```

```

      IF (A== -6.000000) THEN
        SOMA1=SOMA1+YAY(I, COL)
        K1=K1+1
        MQ1=(SOMA1)/K1
      END IF

      IF (A== 4.000000) THEN
        SOMA2=SOMA2+YAY(I, COL)
        K2=K2+1
        MQ2=(SOMA2)/K2
      END IF

      IF (A== -2.000000) THEN
        SOMA3=SOMA3+YAY(I, COL)
        K3=K3+1
        MQ3=(SOMA3)/K3
      END IF

      IF (A==8.000000) THEN
        SOMA4=SOMA4+YAY(I, COL)
        K4=K4+1
        MQ4=(SOMA4)/K4
      END IF

      IF (A== -8.000000) THEN
        SOMA5=SOMA5+YAY(I, COL)
        K5=K5+1
        MQ5=(SOMA5)/K5
      END IF

    IF (A== 2.000000) THEN
      SOMA6=SOMA6+YAY(I, COL)
      K6=K6+1
      MQ6=(SOMA6)/K6
    END IF

      IF (A== -4.000000) THEN
        SOMA7=SOMA7+YAY(I, COL)
        K7=K7+1
        MQ7=(SOMA7)/K7
      END IF

      IF (A== 6.000000) THEN
        SOMA8=SOMA8+YAY(I, COL)
        K8=K8+1
        MQ8=(SOMA8)/K8
      END IF

    END DO

  END

```

```

SUBROUTINE
MQZ2 (XAX, YAY, MQ1, MQ2, MQ3, MQ4, K1, K2, K3, K4, NPAT, NCOL, NDEP, COL)
  INTEGER COL
  DIMENSION XAX (NPAT, NCOL), YAY (NPAT, NDEP)
  REAL MQ1, MQ2, MQ3, MQ4
  SOMA1=0; SOMA2=0; SOMA3=0; SOMA4=0; K1=0; K2=0; K3=0; K4=0

  DO I=1, NPAT

    A= 2.0*XAX(I,1)+ XAX(I,2)

    IF (A== -1.000000) THEN
      SOMA1=SOMA1+YAY(I, COL)
      K1=K1+1
      MQ1=(SOMA1)/K1
    END IF

    IF (A== 3.000000) THEN
      SOMA2=SOMA2+YAY(I, COL)
      K2=K2+1
      MQ2=(SOMA2)/K2
    END IF

    IF (A== -3.000000) THEN
      SOMA3=SOMA3+YAY(I, COL)
      K3=K3+1
      MQ3=(SOMA3)/K3
    END IF

    IF (A==1.000000) THEN
      SOMA4=SOMA4+YAY(I, COL)
      K4=K4+1
      MQ4=(SOMA4)/K4
    END IF

  END DO

  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MQZ1 (XAX, YAY, MQ1, MQ2, K1, K2, NPAT, NCOL, NDEP, COL)
  INTEGER COL
  DIMENSION XAX (NPAT, NCOL), YAY (NPAT, NDEP)
  REAL MQ1, MQ2
  SOMA1=0.0; SOMA2=0.0; K1=0 ; K2=0

  DO I=1, NPAT
    IF (XAX(I,1)==(-1.000000)) THEN
      SOMA1= SOMA1 + YAY(I, COL)
      K1=K1+1
      MQ1=SOMA1/K1
    END IF
  
```

```

IF (XAX(I,1) == (1.000000)) THEN
SOMA2=SOMA2+YAY(I,COL)
K2=K2+1
MQ2=SOMA2/K2
END IF
END DO

```

```

RETURN
END

```

```

PROCESSO      SUBROUTINE L2XL1 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 1 VAR DE
               DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,4)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,3) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
END DO
END DO
RETURN
END

```

```

PROCESSO      SUBROUTINE L2XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 2 VAR DE
               DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,6)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+2)
X(I,3) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,4) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
END DO
END DO
RETURN
END

```

```

PROCESSO      SUBROUTINE L2XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 3 VAR DE
               !real,dimension (:,:), Allocatable ::
               DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,8)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,3) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,4) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,8) = XAX(I,3)*XAX(I,5)

END DO
END DO

```

```

        RETURN
    END

PROCESSO
    SUBROUTINE L3XL1 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 1 VAR DE
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,6)

    DO I=1,NPAT
    DO J=1,3
    X(I,J) = XAX(I,J+1)
    X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
    X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
    X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
    END DO
    END DO
    RETURN
    END

PROCESSO
    SUBROUTINE L3XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 2 VAR DE
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,9)

    DO I=1,NPAT
    DO J=1,3
    X(I,J) = XAX(I,J+2)
    X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
    X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
    X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
    X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
    X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
    X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
    END DO
    END DO
    RETURN
    END

PROCESSO
    SUBROUTINE L3XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 3 VAR DE
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,12)

    DO I=1,NPAT
    DO J=1,3
    X(I,J) = XAX(I,J+3)
    X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
    X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
    X(I,6) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
    X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
    X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
    X(I,9) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
    X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
    X(I,11) = XAX(I,2)*XAX(I,6)
    X(I,12) = XAX(I,3)*XAX(I,6)
    END DO
    END DO
    RETURN
    END

```

COMPONENTES SUBROUTINE L1XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 2

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,6)

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,3) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
END DO
END DO
RETURN
END
```

COMPONENTES SUBROUTINE L2XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 VAR DE PROCESSO E 2

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,9)

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+2)
X(I,3) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
END DO
END DO
RETURN
END
```

COMPONENTES SUBROUTINE L3XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 VAR DE PROCESSO E 2

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,12)

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,3) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,10) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,11) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,12) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
END DO
END DO
RETURN
END
```

COMPONENTES SUBROUTINE L1XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3

```

      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,12)

      DO I=1,NPAT
      DO J=1,3
      X(I,J) = XAX(I,J+1)
      X(I,4) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,6) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
      X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
      X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
      X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)

      END DO
      END DO
      RETURN
      END

      SUBROUTINE L2XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 VAR DE PROCESSO E 3
COMPONENTES
      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,18)

      DO I=1,NPAT
      DO J=1,3
      X(I,J) = XAX(I,J+2)
      X(I,4) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,5) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
      X(I,6) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
      X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
      X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
      X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
      X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
      X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
      X(I,13) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,14) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,15) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
      X(I,16) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,17) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
      X(I,18) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)

      END DO
      END DO
      RETURN
      END

      SUBROUTINE L3XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 VAR DE PROCESSO E 3
COMPONENTES
      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,24)

      DO I=1,NPAT
      DO J=1,3
      X(I,J) = XAX(I,J+3)
      X(I,4) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
      X(I,5) = XAX(I,4)*XAX(I,6)
      X(I,6) = XAX(I,5)*XAX(I,6)
      X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
      X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,5)

```

```

X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,13) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,14) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,15) = XAX(I,2)*XAX(I,6)
X(I,16) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,17) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,18) = XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,19) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,20) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,21) = XAX(I,3)*XAX(I,6)
X(I,22) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,23) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,24) = XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,6)

```

```

END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE L1XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 2

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,6)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,3) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE L2XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 VAR DE PROCESSO E 2

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,9)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+2)
X(I,3) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE L3XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 VAR DE PROCESSO E 2

```
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL), X(NPAT,12)
```

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,3) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,10) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,11) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,12) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
END DO
END DO
RETURN
END
```

COMPONENTES SUBROUTINE L1XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3

```
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,14)
```

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,4) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)

END DO
END DO
RETURN
END
```

COMPONENTES SUBROUTINE L2XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3

```
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,21)
```

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+2)
X(I,4) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,6) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
```

```

X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,15) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,16) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,17) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,18) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,19) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,20) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,21) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)

```

```

END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE L3XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,28)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,4) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,5) = XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,6) = XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,7) = XAX(I,4)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,15) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,16) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,17) = XAX(I,2)*XAX(I,6)
X(I,18) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,19) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,20) = XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,21) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,22) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,23) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,24) = XAX(I,3)*XAX(I,6)
X(I,25) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,26) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,27) = XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,28) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)*XAX(I,6)

```

```

END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE F1XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL) ! 1 VAR DE PROCESSO E 2

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,4)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,3) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
END DO

```

```

END DO
RETURN
END

COMPONENTES
SUBROUTINE FIXL3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL) ,X(NPAT,6)

DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
END DO
END DO
RETURN
END

PROCESSO
SUBROUTINE F2XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 2 VAR DE
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL) ,X(NPAT,8)

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+2)
X(I,3) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,6) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
END DO
END DO
RETURN
END

PROCESSO
SUBROUTINE F3XL2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 3 VAR DE
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL) ,X(NPAT,16)

DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,3) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,13) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,14) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,15) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,16) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)

END DO
END DO

```

```

        RETURN
        END

        SUBROUTINE F2XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 2 VAR DE
PROCESSO
        DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,12)

        DO I=1,NPAT
        DO J=1,3
        X(I,J) = XAX(I,J+2)
        X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
        X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
        X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
        X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
        X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
        X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
        X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
        X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
        X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
        END DO
        END DO
        RETURN
        END

        SUBROUTINE F3XL3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 3 VAR DE
PROCESSO
        DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,24)

        DO I=1,NPAT
        DO J=1,3
        X(I,J) = XAX(I,J+3)
        X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
        X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
        X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
        X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
        X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
        X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,6)
        X(I,10) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
        X(I,11) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
        X(I,12) = XAX(I,3)*XAX(I,6)
        X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
        X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
        X(I,15) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,6)
        X(I,16) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
        X(I,17) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
        X(I,18) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,6)
        X(I,19) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
        X(I,20) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
        X(I,21) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,6)
        X(I,22) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
        X(I,23) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
        X(I,24) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,6)

        END DO
        END DO
        RETURN
        END

        SUBROUTINE F1XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 2
COMPONENTES

```

```

      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,6)

      DO I=1,NPAT
      DO J=1,2
      X(I,J) = XAX(I,J+1)
      X(I,3) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
      X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
      X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
      END DO
      END DO
      RETURN
      END

      SUBROUTINE F1XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3
COMPONENTES

      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,12)

      DO I=1,NPAT
      DO J=1,3
      X(I,J) = XAX(I,J+1)
      X(I,4) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,6) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
      X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
      X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
      X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)

      END DO
      END DO
      RETURN
      END

      SUBROUTINE F2XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 2 VAR DE
PROCESSO

      DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,12)

      DO I=1,NPAT
      DO J=1,2
      X(I,J) = XAX(I,J+2)
      X(I,3) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
      X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
      X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
      X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
      X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
      X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)

      END DO
      END DO
      RETURN
      END

      SUBROUTINE F3XQ2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 3 VAR DE
PROCESSO

```

```
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,24)
```

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,2
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,3) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,10) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,11) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,12) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,15) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,16) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,17) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,18) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,19) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,20) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,21) = XAX(I,5)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,22) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,23) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,24) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
END DO
END DO
RETURN
END
```

```
PROCESSO SUBROUTINE F2XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 2 VAR DE
DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,24)
```

```
DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+2)
X(I,4) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,6) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,13) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,14) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,15) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,16) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,17) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,18) = XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,19) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,20) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,21) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,22) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,23) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,24) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,4)

END DO
```

```

END DO
RETURN
END

```

PROCESSO

SUBROUTINE F3XQ3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 COMPONENTES E 3 VAR DE

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,48)

```

```

DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+3)
X(I,4) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,5) = XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,6) = XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,7) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,5)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,13) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,14) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,15) = XAX(I,2)*XAX(I,6)
X(I,16) = XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,17) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,18) = XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,19) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,20) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,21) = XAX(I,3)*XAX(I,6)
X(I,22) = XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,23) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,24) = XAX(I,5)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,25) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,26) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
X(I,27) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,6)
X(I,28) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,29) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,30) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,31) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,32) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,33) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,6)
X(I,34) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,35) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,36) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,37) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,38) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,39) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,6)
X(I,40) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,4)
X(I,41) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,42) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,43) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,44) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,45) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,1)*XAX(I,6)
X(I,46) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,47) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,48) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
END DO
END DO
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE F1XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 2
COMPONENTES
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,6)

    DO I=1,NPAT
    DO J=1,2
    X(I,J) = XAX(I,J+1)
    X(I,3) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
    X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
    X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
    X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
    END DO
    END DO
    RETURN
    END

SUBROUTINE F2XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 2 VAR DE
PROCESSO
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,12)

    DO I=1,NPAT
    DO J=1,2
    X(I,J) = XAX(I,J+2)
    X(I,3) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
    X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
    X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
    X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
    X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
    X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
    X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
    X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
    X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
    X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)

    END DO
    END DO
    RETURN
    END

SUBROUTINE F3XC2 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 COMPONENTES E 3 VAR DE
PROCESSO
    DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,24)

    DO I=1,NPAT
    DO J=1,2
    X(I,J) = XAX(I,J+3)
    X(I,3) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
    X(I,4) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
    X(I,5) = XAX(I,1)*XAX(I,6)
    X(I,6) = XAX(I,1)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
    X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
    X(I,8) = XAX(I,2)*XAX(I,5)
    X(I,9) = XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
    X(I,10) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
    X(I,11) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
    X(I,12) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
    X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
    X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,5)
    X(I,15) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
    X(I,16) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
    X(I,17) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,5)

```

```

X(I,18) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,19) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,20) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,21) = XAX(I,5)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,22) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,23) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,24) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE F1XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !1 VAR DE PROCESSO E 3

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,14)

DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+1)
X(I,4) = XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,5) = XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,6) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,7) = XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,8) = XAX(I,1)*XAX(I,2)
X(I,9) = XAX(I,1)*XAX(I,3)
X(I,10) = XAX(I,1)*XAX(I,4)
X(I,11) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
X(I,12) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,4)
X(I,13) = XAX(I,1)*XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,14) = XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)*XAX(I,4)

END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE F2XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !2 VAR DE PROCESSO E 3

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,28)

DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+2)
END DO
X(I,4) = XAX(I,3)*XAX(I,4)
X(I,5) = XAX(I,3)*XAX(I,5)
X(I,6) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,7) = XAX(I,3)*XAX(I,4)*XAX(I,5)
DO K=8,14
X(I,K) = X(I,K-7)*XAX(I,1)
END DO
DO K=15,21
X(I,K) = X(I,K-14)*XAX(I,2)
END DO
DO K=22,28
X(I,K) = X(I,K-21)*XAX(I,1)*XAX(I,2)
END DO
END DO
RETURN
END

```

COMPONENTES SUBROUTINE F3XC3 (XAX,X,NPAT,NCOL) !3 VAR DE PROCESSO E 3

```

DIMENSION XAX(NPAT,NCOL),X(NPAT,56)
DO I=1,NPAT
DO J=1,3
X(I,J) = XAX(I,J+3)
END DO
X(I,4) = XAX(I,4)*XAX(I,5)
X(I,5) = XAX(I,4)*XAX(I,6)
X(I,6) = XAX(I,5)*XAX(I,6)
X(I,7) = XAX(I,4)*XAX(I,5)*XAX(I,6)
DO K=8,14
X(I,K) = X(I,K-7)*XAX(I,1)
END DO
DO K=15,21
X(I,K) = X(I,K-14)*XAX(I,2)
END DO
DO K=22,28
X(I,K) = X(I,K-21)*XAX(I,3)
END DO
DO K=29,35
X(I,K) = X(I,K-28)*XAX(I,1)*XAX(I,2)
END DO
DO K=36,42
X(I,K) = X(I,K-35)*XAX(I,1)*XAX(I,3)
END DO
DO K=43,49
X(I,K) = X(I,K-42)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
END DO
DO K=50,56
X(I,K) = X(I,K-49)*XAX(I,1)*XAX(I,2)*XAX(I,3)
END DO

END DO
RETURN
END

```

SUBROUTINE gaussj2(a,n,np)! INVERSÃO DE MATRIZES

```

INTEGER n,np,NMAX
REAL a(np,np)
PARAMETER (NMAX=50)
INTEGER i,col,irow,j,k,l,11,indx(NMAX),indxr(NMAX),ipiv(NMAX)
REAL big,dum,pivinv
do 11 j=1,n
    ipiv(j)=0
11 continue
do 22 i=1,n
    big=0.
    do 13 j=1,n
        if(ipiv(j).ne.1)then
            do 12 k=1,n
                if (ipiv(k).eq.0) then
                    if (abs(a(j,k)).ge.big)then
                        big=abs(a(j,k))
                        irow=j
                        icol=k
                    endif
                else if (ipiv(k).gt.1) then
                    pause 'singular matrix in gaussj'
                endif
            enddo
        endif
    enddo
enddo

```

```

12         continue
        endif
13     continue
    ipiv(icol)=ipiv(icol)+1
    if (irow.ne.icol) then
        do 14 l=1,n
            dum=a(irow,l)
            a(irow,l)=a(icol,l)
            a(icol,l)=dum
14        continue

        endif
        indxr(i)=irow
        indxc(i)=icol
        if (a(icol,icol).eq.0.) pause 'singular matrix in gaussj'

        pivinv=1./a(icol,icol)
        a(icol,icol)=1.
        do 16 l=1,n
            a(icol,l)=a(icol,l)*pivinv
16        continue

        do 21 ll=1,n
            if(ll.ne.icol)then
                dum=a(ll,icol)
                a(ll,icol)=0.
                do 18 l=1,n
                    a(ll,l)=a(ll,l)-a(icol,l)*dum
18                continue

            endif
21        continue
22    continue
    do 24 l=n,1,-1
        if(indxr(l).ne.indxc(l)) then

            do 23 k=1,n
                dum=a(k,indxr(l))
                a(k,indxr(l))=a(k,indxc(l))
                a(k,indxc(l))=dum
23            continue
            endif
24        continue
    return
END

```