



**DANIELA APARECIDA MAFRA**

**POLINÔMIOS DE HERMITE PARA DETECÇÃO DE  
OSCILAÇÕES NOS EFEITOS DIRECIONAIS NO ESPAÇO  
SIMPLEX EM ANÁLISE SENSORIAL DE BLENDS DE CAFÉS.**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**DANIELA APARECIDA MAFRA**

**POLINÔMIOS DE HERMITE PARA DETECÇÃO DE OSCILAÇÕES NOS EFEITOS DIRECIONAIS NO ESPAÇO SIMPLEX EM ANÁLISE SENSORIAL DE BLENDS DE CAFÉS.**

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

Prof. Dr. Marcelo Ângelo Cirillo  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Mafra, Daniela Aparecida.

Polinômios de Hermite para detecção de oscilações nos efeitos  
direcionais no espaço simplex em análise sensorial de blends de  
cafés. / Daniela Aparecida Mafra. - 2023.

90 p.

Orientador(a): Marcelo Ângelo Cirillo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.  
Bibliografia.

1. Blends de cafés. 2. Modelo de Scheffé. 3. Efeitos direcionais.  
I. Cirillo, Marcelo Ângelo. II. Título.

**DANIELA APARECIDA MAFRA**

**POLINÔMIOS DE HERMITE PARA DETECÇÃO DE OSCILAÇÕES NOS EFEITOS DIRECIONAIS NO ESPAÇO SIMPLEX EM ANÁLISE SENSORIAL DE BLENDS DE CAFÉS.**

**HERMITE POLYNOMS FOR DETECTING OSCILLATIONS IN DIRECTIONAL EFFECTS IN SIMPLEX SPACE IN SENSORY ANALYSIS OF COFFEE BLENDS**

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

APROVADA em 29 de Junho de 2023.

Dr. Luiz Ricardo Nakamura	UFLA
Dra. Jackelya Araujo da Silva	UFPI
Dra. Evelise Roman Corbalan Gois Freire	UFLA
Dr. Paulo Cesar Ossani	UEM

Prof. Dr. Marcelo Ângelo Cirillo  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2023**

*Dedico este trabalho aos meus filhos, Rayssa Mafra C. Silva e León Avayou Mafra.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me iluminado neste caminho cheio de espinhos e obstáculos.

Aos meus filhos, que são a minha maior força, saibam que é por vocês que eu luto à cada dia. Muitas vezes me senti fraca e simplesmente pensava em parar de lutar diante de todas as dificuldades que enfrentamos, mas lembrava das palavras da minha amada filha, Rayssa: "Quando eu crescer vou estudar igual a senhora, mamãe". E foram suas palavras, minha querida filha, que não deixaram a mamãe desistir do sonho de me tornar uma doutora.

Aos meus pais, Francisca e José Antônio, pelo apoio durante toda minha vida e por não medirem esforços para cuidarem da minha filha Rayssa, para que eu pudesse me dedicar a carreira acadêmica.

Ao meu orientador, professor Dr. Marcelo Ângelo Cirillo, pela ajuda, paciência, empenho, respeito, dedicação, competência, amizade e compreensão por tudo que passei. Não existe palavras para descrever o quanto sou grata à você.

A todos os meus professores do departamento que me acolheram tão bem na área da estatística.

Aos meus colegas de curso com os quais estudei, aprendi muitas coisas novas e também dei muitas risadas. Em especial, agradeço ao Iuri Manoel e Carlos Zarzar que contribuíram de forma direta na realização deste trabalho.

À banca examinadora por aceitarem o nosso convite.

À CAPES, pela bolsa de fomento à pesquisa.

A todos vocês fica aqui o meu muito obrigada!

*"As ideias e estratégias são importantes, mas o verdadeiro desafio é a sua execução".  
(Percy Barnevik)*

## RESUMO

Experimentos de mistura são essenciais em muitos campos, incluindo indústrias químicas, farmacêuticas e de produtos de consumo como o café. Basicamente, um experimento de mistura combina componentes em várias proporções e observa os valores de uma ou mais respostas para cada mistura por meio de modelos estatísticos. O modelo linear de Scheffé e o modelo de Krounecker são duas formas de modelos de primeira e segunda ordem, respectivamente, comumente usados para analisar dados de experimentos de misturas. Uma ferramenta para visualizar o comportamento dos dados ajustados pelo modelo adotado são os gráficos trace-plot, que permitem estudar os perfis médios dos componentes, de tal forma que, partindo-se do pressuposto de uma mistura de referência e realizando pequenos incrementos em um dos componentes sobre os eixos direcionais de Cox, identifica-se o efeito produzido na mudança das proporções dos demais componentes e no valor predito obtido pelo modelo. Ao utilizarmos os modelos supracitados, o efeito de cada componente é interpretado por meio dos traços lineares ou quadráticos, descritos pelo ajuste dos modelos polinomiais. Entretanto, em experimentos que envolvem por exemplo blends de cafés, fatores externos tais como a altitude, tipo de processamento e grau de torrefação, podem influenciar diretamente a relação funcional dos dados com a variável resposta, causando oscilações aleatórias e justificando a utilização de modelos mais acurados. Seguindo esta motivação, este trabalho tem como objetivo apresentar uma nova família de parametrizações do modelo linear de Scheffé, com a especificação de um parâmetro capaz de perturbar os efeitos direcionais, à qual denominamos Modelo de Hermite. Esse modelo foi construído por meio de polinômios ortogonais de Hermite, onde aplicou-se a função da restrição da soma unitária em combinações de diferentes monômios do produto de polinômio de Hermite. Neste estudo propomos um aprimoramento do procedimento utilizado na construção do gráfico trace-plot, com polinômios de Hermite, no estudo de caso de avaliação sensorial de blends de cafés. Também é apresentada duas propostas de correção na matriz de delineamento do modelo de Hermite com o intuito de conservar o modelo linear de Scheffé sem perder as informações adicionais presentes no modelo de Hermite.

**Palavras-chave:** Blends de cafés. Modelo de Hermite. Modelo de Scheffé. Efeitos direcionais. Trace plot.

## ABSTRACT

Mixing experiments are essential in many fields, including chemical, pharmaceutical and consumer product industries such as coffee. Basically, a mixture experiment combines components in various proportions and observes the amounts of one or more responses for each mixture through statistical models. The linear Scheffé model and the Kronecker model are two forms of first- and second-order models, respectively, commonly used to analyze data from experiments of mixtures. A tool to visualize the behavior of the data adjusted by the adopted model are the trace-plot graphs, which allow the study of the average profiles of the components, in such a way that, starting from the budget of a reference mixture and making small increments in one of the components on the Cox directed axes, the effect produced by changing the proportions of the other components and the predicted value obtained by the model is identified. When using the aforementioned models, the effect of each component is interpreted through linear or quadratic traces, represented by the adjustment of the polynomial models. However, in experiments involving coffee blends, for example, external factors such as altitude, type of processing and degree of roasting, can directly influence the functional relationship of the data with the response variable, causing random oscillations and justifying the use of more accurate models. accurate. Following this motivation, this work aims to present a new family of parameterizations of the Scheffé linear model, with the specification of a parameter capable of perturbing the directed effects, which we call the Hermite Model. This model was built using orthogonal Hermite polynomials, where the unitary sum constraint function was applied in combination of different monomials of the Hermite polynomial product. In this study, we propose an improvement of the procedure used in the construction of the trace-plot graph, with Hermite polynomials, in the case study of sensory evaluation of coffee blends. Two correction proposals are also presented in the design matrix of the Hermite model in order to preserve the linear Scheffé model without losing the additional information present in the Hermite model.

**Keywords:** Coffee Blends. Hermite Model. Hermite Correction. Scheffé Model. Directional Effects. Trace Plot.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Simplexes de dimensões 0, 1, 2 e 3. ....	21
Figura 2.2 - Planejamento látice-simplex 3, 2 para os componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ . ....	24
Figura 2.3 – Planejamento centróide simplex para os componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ . ....	25
Figura 2.4 – Eixos axiais para os componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ . ....	26
Figura 2.5 – Planejamentos de um simplex-lattice {3, 2} para os componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ com os eixos axiais. ....	27
Figura 2.6 – Planejamentos de um centróide simplex para os componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ com os eixos axiais. ....	27
Figura 2.7 – Sub-região do simplex original redefinido como um L-pseudocomponente para as componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ . ....	29
Figura 2.8 – Sub-região do simplex original redefinido como um U-pseudocomponente para as componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ quando a região experimental é um simplex invertido totalmente contido dentro do simplex original. ....	30
Figura 2.9 – Sub-região do simplex original redefinido como um U-pseudocomponente para as componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ quando a região experimental é dada pela intersecção do simplex invertido com o simplex original. ....	30
Figura 2.10 – Uma possível sub-região do simplex original quando são impostas limites inferiores e superiores as componentes $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ . ....	31

Figura 2.11 – Estrutura de mistura de misturas. . . . .	36
Figura 2.12 – Direção Cox indicada pela linha tracejada para medir o efeito de aumentar (ou diminuir) a proporção $x_1$ do componente 1. . . . .	38
Figura 3.1 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ tomando como referência a mistura $s_1 = (0.1, 0.2, 0.7)$ . . . . .	64
Figura 3.2 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ tomando como referência a mistura definida como o centroide. . . . .	65
Figura 3.3 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ do experimento de ponches de sucos. . . . .	67
Figura 3.1 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ do experimento 1. . . . .	82
Figura 3.2 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ do experimento 2. . . . .	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Modelos Canônicos de Scheffé com as especificações do número de parâmetros do modelo para uma mistura com q componentes. . . . .	34
Tabela 2.2 – Construção dos cinco primeiros polinômios de Hermite pela Representação de Rodrigues. . . . .	41
Tabela 2.1 – Cenários para validação da nova parametrização em função do Tamanho amostral (n) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) utilizados na simulação Monte Carlo. . . . .	56
Tabela 3.1 – Diferentes combinações para a composição da covariável u com a imposição da restrição unitária nos monômios. . . . .	61
Tabela 3.2 – Estimativas do viés e erro quadrático médio de predição (RQMEP) em diferentes tamanhos amostrais classificados pelo coeficiente de determinação para os modelos Scheffé, e Hermite com influência baixa, média e alta da covariável definida como combinação linear das interações. . . . .	63
Tabela 3.3 – Classificações gerais de aceitação do ponche de frutas. . . . .	66
Tabela 3.4 – Estatísticas para o ajuste dos modelos no experimento de ponches de sucos. . . . .	66
Tabela 2.1 – Composição dos blends formados pelos cafés: arábica comercial torrado e moído (CAC), arábica especial (CAE) e Canéfora (CC). . . . .	79
Tabela 3.1 – Estatísticas para o ajuste dos modelos nos blends de cafés. . . . .	81

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
2.1	Delineamentos em experimentos de mistura .....	19
2.1.1	Simplex .....	20
2.1.2	Delineamento látice-simplex .....	23
2.1.3	Delineamento centróide simplex .....	24
2.1.4	Pontos Axiais .....	25
2.1.5	Delineamento extremo vértice .....	27
2.2	Modelos clássicos de mistura .....	32
2.2.1	Modelo de Scheffé .....	32
2.2.2	Modelo de Kronecker .....	34
2.2.3	Modelo múltiplo Scheffé .....	35
2.3	Efeitos direcionais .....	37
2.4	Polinômios de Hermite .....	40
3	CONCLUSÕES .....	45
	REFERÊNCIAS .....	46
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS .....	49
	ARTIGO 1 - PROPOSIÇÃO DE UMA FAMÍLIA DE PARAMETRIZA- ÇÕES NO MODELO DE SCHEFFÉ APLICADO EM DELINEAMEN- TOS DE MISTURAS COM INCLUSÃO DE UM PARÂMETRO PERTURBADOR NOS EFEITOS DIRECIONAIS DE COX .....	49
1	INTRODUÇÃO .....	52

2	METODOLOGIA .....	54
2.1	Construção da nova parametrização utilizando polinômios ortogonais de Hermite em delineamentos de mistura com $q$ -componentes. ....	54
2.2	Cenários de simulação e especificação dos valores paramétricos utilizados na validação da parametrização de Hermite considerando $q = 3$ componentes. ....	56
2.3	CrITÉrios para construção do gráfico trace-plot e das estimativas dos efeitos direcionais. ....	57
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
3.1	Desenvolvimento da família de modelos de Hermite para uma mistura com $q = 3$ componentes. ....	59
3.2	Viés e acurácia da parametrização de Hermite. ....	62
3.3	Construção dos gráficos trace-plot para o estudo dos efeitos direcionais. ....	63
3.4	Aplicação. ....	65
4	CONCLUSÕES .....	68
	REFERÊNCIAS .....	69
	ARTIGO 2 - PROPOSTA DE UMA CORREÇÃO DE HERMITE EM MODELOS DE MISTURA: UMA ABORDAGEM COMPARATIVA AO MODELO DE SCHEFFÉ NO ESTUDO DE CASO DE AVALIAÇÃO SENSORIAL DE BLENDS DE CAFÉS .....	71
1	INTRODUÇÃO .....	74
2	METODOLOGIA .....	76
2.1	Parametrização do modelo de Scheffé via polinômios de Hermite na Inclusão de um parâmetro de perturbação ( $\beta_u$ ). ....	76

2.2	Proposição de duas correções na matriz de delineamento de mistura com inclusão do efeito de perturbação representado por (u). . . . .	78
2.3	Experimento sensorial e preparação dos blends de cafés. . . . .	78
2.4	Construção do gráfico trace-plot . . . . .	79
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	81
4	CONCLUSÃO . . . . .	84
	REFERÊNCIAS . . . . .	85
	APENDICE A - Anexo . . . . .	87

## 1 INTRODUÇÃO

O café se sobressai como uma das commodities mais negociadas em todo o mundo. Essa planta pertence à família Rubiácea e ao gênero *Coffea*. Com um total de 103 espécies identificadas, somente o *Coffea Arabica* Lineu e o *Coffea Canephora* Pierre têm relevância significativa na produção mundial (FERRÃO et al., 2019).

Diante da disputa acirrada no mercado e consumidores cada vez mais exigentes, indústrias alimentícias como a de café passaram a investir em estratégias que possibilitam melhorar a qualidade e o valor de seus produtos. Dentre essas estratégias, cita-se a criação de blend. Um blend consiste na mistura de dois ou mais tipos de cafés que podem ser da mesma espécie ou de diferentes espécies, podendo vir a ser de diferentes regiões e safras (FERNANDES et al., 2003).

Uma alternativa que vem ganhando alta apreciação são os blends de Arábica e Conillon (variedade da espécie *C. Canephora*). Como o café Arábica possui maior qualidade e o Conillon menor custo, os blends destas matérias primas detêm uma alta competitividade no mercado, ganha espaços e chama atenção dos principais segmentos de cafés no mundo (FERRÃO et al., 2019).

Em análises de blends de café, em que as matérias primas (componentes da mistura) são explícitas em forma de proporções e a variação de uma componente não pode ser realizada sem que haja uma alteração dos conteúdos das outras, a técnica estatística mais apropriada é o planejamento de experimentos com misturas (VILLAFRANCA, 1999).

Por se tratar de proporções, as componentes de uma mistura não podem assumir valores negativos e as somas das proporções devem resultar em 1, isto é, 100% da mistura (CIRILLO, 2015). Com essas restrições, os delineamentos de misturas são construídos sobre a região experimental simplex. Cada ponto experimental contido no delineamento simplex forma uma mistura.

Para analisar os pontos experimentais, é necessário um modelo estatístico. Os primeiros modelos foram construídos na década de 50, em que os polinômios canônicos de Scheffé, publicados em 1958, são o marco para o desenvolvimento de toda a teoria de mistura (BROWN et al., 2015).

Por serem os modelos base sobre os quais a teoria de experimentos de misturas foi toda desenvolvida, muitos pesquisadores se dedicaram a construção de novas extensões e parame-

trizações dos polinômios de Scheffé. Dentre vários trabalhos, podemos citar o de Draper e Pukelsheim (1998) que apresentaram uma reparametrização quadrática do modelo de Scheffé denominada de modelo de Kronecker, um dos mais famosos modelos de análise de dados para delineamentos mistura.

Ao trabalhar com dados de proporções, é interessante analisar como as componentes das misturas se comportam e como o valor predito obtido pelo modelo reage a pequenas mudanças nas proporções de um dos componentes. Tais mudanças são realizadas ao longo de eixos direcionais, dentro os quais se destacam os eixos direcionais de Cox, partindo-se de uma mistura de referência. Por exemplo, ao ajustar modelos como o linear de Scheffé ou o quadrático de Kronecker, podemos interpretar a relação funcional entre os dados e a variável resposta ao longo desses eixos direcionais de Cox usando traços lineares ou quadráticos, respectivamente (VINING; CORNELL; MYERS, 1993).

Muitos experimentos de mistura são afetados por fatores externos como em experimentos que envolvem blends de cafés, fatores externos tais como a altitude, tipo de processamento e grau de torrefação, podem influenciar diretamente a relação funcional dos dados com a variável resposta, causando oscilações aleatórias e exigindo a utilização de modelos sofisticados (KLEINWÄCHTER; SELMAR, 2010; BORÉM et al., 2019; TELES; BEHRENS, 2020; CIRILLO et al., 2017).

Frente ao exposto, este trabalho tem por objetivo principal propor uma família de parametrizações no modelo de Scheffé, através de modelos polinomiais de Hermite, capazes de controlar o comportamento estacionário em torno de uma média dos modelos tradicionais de Scheffé. Além disso, os objetivos específicos são:

- a) aperfeiçoar a abordagem utilizada na construção do gráfico trace-plot no estudo dos efeitos direcionais de Cox;
- b) apresentar uma abordagem metodológica inovadora para a análise de experimentos que envolvam blends de cafés.

A disposição do trabalho é dada em formato de artigo, sendo constituído por duas partes. A primeira parte é estruturada mediante uma introdução, a explicitação dos objetivos da pesquisa e uma revisão teórica. Por outro lado, a segunda seção engloba a apresentação de dois artigos, cada qual abordando aspectos específicos correlatos ao tema central de experimentos de misturas.

No primeiro artigo, denominado "Proposição de uma família de parametrização no modelo de Scheffé aplicado em delineamento de mistura, com inclusão de um parâmetro per-

turbador nos efeitos direcionais de Cox", apresentamos uma abordagem inovadora na criação de modelos de mistura como alternativa aos polinômios canônicos de Scheffé de primeira ordem. O termo de perturbação foi construído através do produtório dos polinômios ortogonais de Hermite de segundo grau, aplicados às proporções de cada componente da mistura. A implementação desses modelos foi analisada de forma gráfica, expondo o efeito direcional de cada componente da mistura ao longo dos eixos direcionais de Cox.

No artigo dois, intitulado "Proposta de uma correção de Hermite em modelos de mistura: uma abordagem comparativa ao modelo de Scheffé no estudo de caso de avaliação sensorial de blends de cafés.", apresentamos uma melhoria no método empregado na criação do gráfico trace-plot com polinômios de Hermite, no estudo de caso de avaliação sensorial de blends de cafés. Adicionalmente, incorporamos a implementação de um método de correção na matriz de delineamento, com o propósito de preservar o modelo linear de Scheffé, sem perder as informações adicionais presentes no modelo de Hermite.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Para a abrangência integral deste estudo, faz-se necessário empreender uma revisão bibliográfica sobre experimentos de misturas.

A principal referência em experimentos de mistura, Cornell (2002), estabelece que, em problemas de mistura, geralmente se considera que a resposta medida depende exclusivamente das proporções dos componentes presentes na mistura e não da quantidade total da mistura. Em outras palavras, as características do produto resultante de uma mistura dependem apenas da natureza de seus ingredientes e das proporções relativas entre eles, e não da quantidade total da mistura.

Cornell (2002) também observa que há casos em que essa definição precisa ser ampliada, pois a resposta pode ser afetada pela quantidade total da mistura. No entanto, ao longo desta tese, consideraremos apenas o caso geral.

Nesse cenário, os pontos experimentais são representados por dados composicionais, em que cada fator corresponde a um componente da mistura, e os fatores experimentais representam valores proporcionais da mistura, ao invés de quantidades não restringidas. Deste modo, ao assumirmos uma mistura com  $q$  componentes, em que  $x_i$  representa a proporção do  $i$ -ésimo componente, é necessário impor as seguintes restrições de proporções sobre as variáveis independentes.

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q x_i = 1. \quad (2.1)$$

No caso extremo em que uma das proporções é igual a 1 e as demais são obrigatoriamente iguais a zero, a mistura é composta por apenas um componente; neste caso, a mistura é chamada de pura.

Para uma compreensão mais aprofundada deste estudo, os próximos tópicos relevantes estão organizados em seções e subseções.

### 2.1 Delineamentos em experimentos de mistura

Geometricamente, todas as possíveis misturas de um experimento com  $q$  componentes estão contidas no espaço gerado pela restrição  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ . Este espaço assume a forma de um simplex regular de dimensão  $q - 1$ .

### 2.1.1 Simplex

O conceito de simplex é comumente usado na topologia algébrica para generalizar a construção de um triângulo para qualquer número de dimensões.

Formalmente, sejam  $a_0, a_1, \dots, a_k$  pontos de  $\mathbb{R}^n$ , o hiperplano estendido por estes pontos consiste em toda combinação linear  $p = \lambda_0 a_0 + \lambda_1 a_1 + \dots + \lambda_k a_k$  em que  $\lambda_i$  é um número real e  $\sum_{i=0}^k \lambda_i a_i = 1$  (ARMSTRONG, 1983). Lima (2012), nomeia essa combinação de afim e se  $\lambda_i \geq 0$   $\forall i$  com  $i = 1, 2, \dots, k$ , então  $p$  será uma combinação convexa dos pontos  $a_0, a_1, \dots, a_k$ .

Nesta linha, Lima (2012), afirma que um conjunto  $X \subset \mathbb{R}^n$  é convexo se, e somente se, toda combinação convexa de elementos de  $X$  ainda pertence a  $X$ . E o conjunto de todas as combinações convexas de um conjunto arbitrário de  $X \subset \mathbb{R}^n$  é um conjunto convexo que recebe o nome de a envoltória convexa de  $X$  e está contido em qualquer conjunto convexo que contenha  $X$ . Desta forma, a envoltória convexa de  $X$  consiste no menor conjunto convexo contendo  $X$ . E geometricamente representa a interseção de todos os conjuntos convexas que contem  $X$ .

Sejam  $a_0, a_1, \dots, a_k$  pontos independentes em  $\mathbb{R}^n$  com  $k \leq n$ , ou seja,  $a_1 - a_0, \dots, a_k - a_0$  são vetores linearmente independentes. Por exemplo, os pontos  $a_0 = (0, 0, \dots, 0)$ ,  $a_1 = (1, 0, \dots, 0)$ ,  $\dots$ ,  $a_n = (0, 0, \dots, 1)$  formam um conjunto de pontos independentes em  $\mathbb{R}^n$ , uma vez que a base canônica  $\beta = \{e_1, e_2, \dots, e_n\}$  é obtida por  $e_1 = a_1 - a_0 = (1, 0, \dots, 0)$ ,  $e_2 = a_2 - a_0 = (0, 1, \dots, 0)$ ,  $\dots$ ,  $e_n = a_n - a_0 = (0, 0, \dots, 1)$ . Como a dimensão de  $\mathbb{R}^n$  é igual a  $n$ , então  $\mathbb{R}^n$  admite no máximo  $n + 1$  pontos independentes.

Podemos tomar também  $k < n$  pontos independentes de  $\mathbb{R}^n$ . Se tomarmos apenas  $n$  pontos independentes, por exemplos  $a_0 = e_1, \dots, a_{n-1} = e_n$  poderíamos formar com esses pontos  $n - 1$  vetores independentes contidos em  $\mathbb{R}^n$ , e estes  $n - 1$  vetores formam um conjunto de vetores linearmente independentes de  $\mathbb{R}^n$  de dimensão  $n - 1$ . Este conjunto  $a_0 = e_1, \dots, a_{n-1} = e_n$  de pontos independentes de  $\mathbb{R}^n$  é fundamental para desenvolvermos as teorias de experimentos de mistura pois, veremos mais adiante, que tais pontos correspondem as misturas puras.

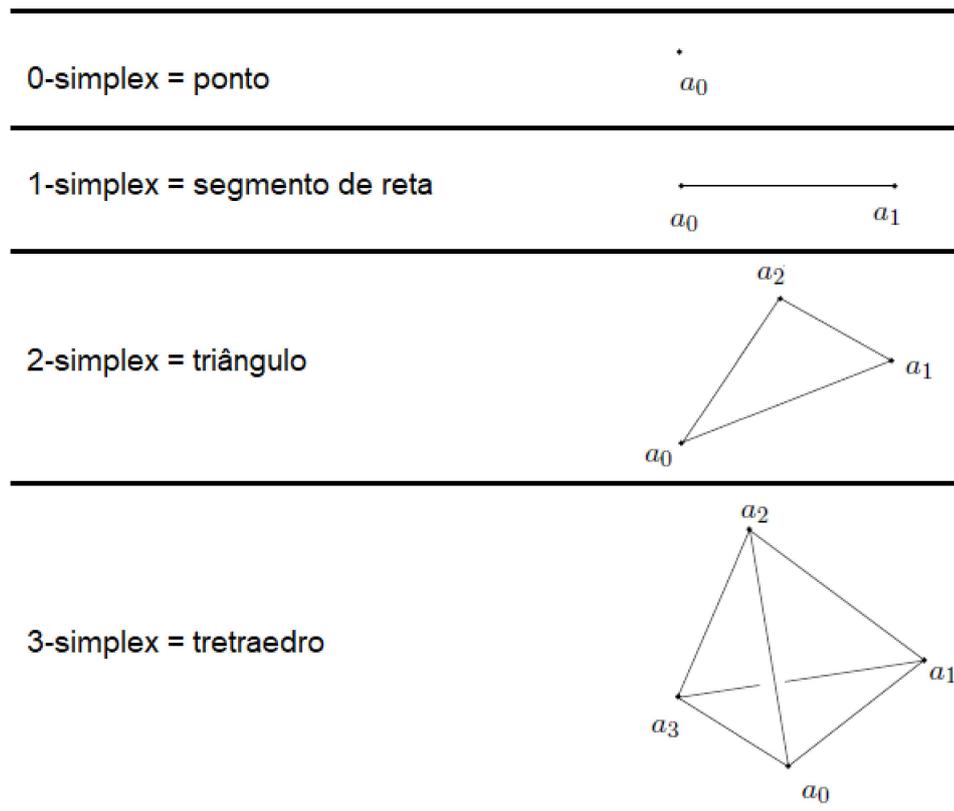
O conjunto  $S = \langle a_0, a_1, \dots, a_k \rangle$  de todas as combinações convexas  $p = \sum_{i=0}^k \lambda_i a_i$  é o menor conjunto convexo que contém os pontos independentes  $a_0, a_1, \dots, a_k$ . Esse conjunto  $S$  recebe o nome de simplex de dimensão  $k$  (ou  $K$ -simplex), ou seja, um simplex é a envoltória convexa do conjunto  $a_0, a_1, \dots, a_k$  (LIMA, 2012).

Note que a dimensão do simplex é igual ao número de pontos independentes menos 1, isto é, um simplex de dimensão zero é gerado por apenas 1 ponto independentes, de dimensão 2 por 3 pontos independentes, de dimensão 3 por 4 pontos independentes e assim sucessivamente.

Uma representação geométrica destes espaços topológicos é apresentada no exemplo a seguir retirado e obtido em Armstrong (1983).

EXEMPLO: A visualização geométrica de um simplex é possível para no máximo em  $\mathbb{R}^3$ . Em dimensões simplexas 0, 1, 2 e 3 um simplex representa respectivamente um ponto, um segmento de reta, um triângulo e um tetraedro.

Figura 2.1 – Simplexes de dimensões 0, 1, 2 e 3.



Fonte: Armstrong (1983).

A seguir apresentaremos os principais elementos de um simplex segundo Lima (2012).

Dado um simplex  $S = \langle a_0, a_1, \dots, a_k \rangle$ , os pontos independentes  $a_0, a_1, \dots$  e  $a_k$  constituem os vértices do simplex  $S$ . Se  $p = \sum_{i=0}^k \lambda_i a_i \in S$  com  $\lambda_0 \geq 0, \dots, \lambda_k \geq 0$  e  $\sum_{i=0}^k \lambda_i = 1$ , os números  $\lambda_i$  recebem o nome de coordenadas baricêntricas do ponto  $p$ . E se todas as coordenadas baricêntricas do ponto  $p$  são positivas, diz-se que  $p$  é um ponto interior de  $S$ . O conjunto dos pontos interiores de  $S$  é convexo e constitui o que se chama um simplex aberto. Os pontos de  $S$  que não são interiores, ou seja, que possuem alguma coordenada baricêntrica nula, formam o bordo de  $S$ .

Fixado um subconjunto  $\{i_0, i_1, \dots, i_r\}$ , com  $r < k$ , o simplex  $\langle a_{i_0}, a_{i_1}, \dots, a_{i_r} \rangle$  é chamado face de  $S$ . Particularmente, cada vértice de  $S$  é uma face (de dimensão zero).

Dado um conjunto convexo arbitrário  $C \subset \mathbb{R}^n$ , diz-se que  $p \in C$  é um ponto extremo de  $C$  quando  $p$  não pertence a segmento de reta aberto algum contido em  $C$ . Os pontos extremos do simplex  $S = \langle a_0, a_1, \dots, a_k \rangle$  são os seus vértices  $a_0, a_1, \dots, a_k$ .

Pela figura 2.1 é fácil perceber que os vértices do 3-simplex são os pontos  $a_1, a_2, a_3$  e  $a_4$ . O bordo é formado pela união dos segmentos de retas  $\overline{a_0a_1}$ ,  $\overline{a_0a_2}$ ,  $\overline{a_0a_3}$ ,  $\overline{a_1a_2}$ ,  $\overline{a_1a_3}$  e  $\overline{a_2a_3}$ . E o 3-simplex admite faces de dimensão 0, 1 e 2. Sendo as faces de dimensão 0 os vértices e as de dimensão 1 cada segmentos de reta do bordo. Já as faces de dimensão 2 são  $S_1 = \langle a_0, a_1, a_2 \rangle$ ,  $S_2 = \langle a_0, a_1, a_3 \rangle$ ,  $S_3 = \langle a_0, a_2, a_3 \rangle$  e  $S_4 = \langle a_1, a_2, a_3 \rangle$  que geometricamente representam triângulos.

Note que para cada mistura  $X = (x_1, x_2, \dots, x_q)$  podemos escrever  $X$  como:

$$X = (x_1, 0, \dots, x_q) = x_1(1, \dots, 0) + \dots + x_q(0, \dots, 1) = \sum_{i=1}^q x_i a_i \quad (2.2)$$

sendo  $a_1 = (1, 0, \dots, 0), \dots, a_q = (0, 0, \dots, 1)$ .

Pela equação 2.2 é fácil perceber que as restrições das proporções são análogas as restrições das coordenadas baricêntricas  $\lambda_i$  de um ponto  $p = \sum_{i=1}^q \lambda_i a_i$  pertencente à um simplex  $S = \langle a_1, \dots, a_q \rangle$ , basta tomarmos  $\lambda_i = x_i$  e  $p = X$ . Ademais, tomando por exemplo,  $x_1 = 1$  e as demais proporções iguais a zero teremos o ponto  $p = \sum_{i=1}^q x_i a_i = a_1 = (1, 0, \dots, 0)$ . Desta forma, cada ponto  $a_i$  passa a indicar uma mistura pura, formada apenas pelo componente  $i$ . Conseqüentemente, as misturas puras representam geometricamente os vértices de um simplex  $S = \langle a_1 = (1, 0, \dots, 0), \dots, a_q = (0, 0, \dots, 1) \rangle$ .

Devido a essa associação entre o espaço simplex e os pontos experimentais de mistura, os planejamentos usados para ajustar modelos de misturas são os delineamentos simplex. E como o espaço geométrico é um simplex, todos os pontos de um delineamento de uma mistura com  $q$  componentes devem estar nos vértices, bordas ou faces, ou no interior do simplex regular de dimensão  $q - 1$ .

Vale ressaltar que a região experimental de um delineamento simplex é mais restrita que a região gerada por um delineamento fatorial. Por exemplo, no caso de um experimento fatorial com 2 fatores a região experimental é limitada em um quadrado. Devido a restrição  $x_1 + x_2 = 1$  de uma experimento de mistura a região experimental passa a ser apenas a reta  $x_2 = -x_1 + 1$  (1-simplex) contida no quadrado.

Analogamente, para  $q = 3$  componentes, tem-se a restrição  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , que dentro de um cubo, representa um triângulo equilátero (2-simplex). A visualização geométrica é pos-

sível para experimentos de no máximo  $q = 4$  componentes, cuja região experimental é limitada em um tetraedro (3-simplex). E estes resultados são compatíveis ao discutido no exemplo da seção anterior.

Os principais delineamentos utilizados em experimentos de misturas são: o delineamento látice-simplex, delineamento centróide simplex e o delineamento extremo vértice que iremos aborda-los de forma detalhada nas próximas seções.

### 2.1.2 Delineamento látice-simplex

Propostos por Scheffé (1958), os delineamentos látice-simplex são os primeiros tipos de delineamentos introduzidos na literatura para experimentos de misturas. Um látice-simplex é um arranjo ordenado de pontos uniformemente espaçados em um simplex (CORNELL, 2002).

Um delineamento látice simplex  $\{q, m\}$  consiste em um delineamento de  $q$  componentes com pontos que são igualmente espaçados, cuja a proporção do  $i$ -ésimo componente assume um dos valores:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1. \quad (2.3)$$

Os pontos experimentais do delineamento látice-simplex  $\{q, m\}$  consiste em todas as possíveis combinações de misturas formadas por estas  $m + 1$  proporções. E o número total de pontos pode ser determinado pela fórmula:

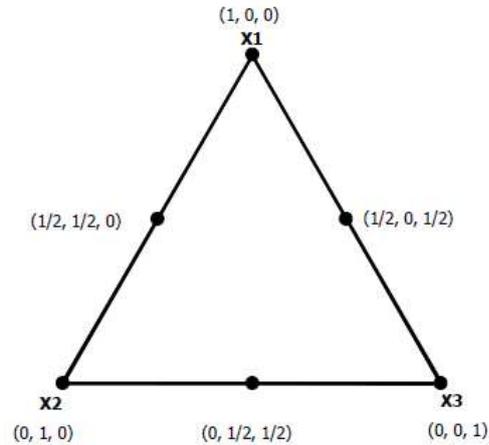
$$\binom{m+q-1}{m} = \frac{(m+q-1)!}{m!(q-1)!}. \quad (2.4)$$

Por exemplo, se tivermos uma mistura composta por 3 componentes e desejarmos ajustar um polinômio de grau 2, isto é,  $q = 3$  e  $m = 2$ , teríamos  $x_i = 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{2} = 0, \frac{1}{2}, 1$  e  $\binom{2+3-1}{2} = 6$ . Resultando em um delineamento com  $P = 6$  pontos experimentais cuja a matriz do delineamento é dada por:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

A Figura 2.2 ilustra o látice-simplex  $\{3,2\}$ .

Figura 2.2 – Planejamento látice-simplex 3, 2 para os componentes  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ .



Fonte: Os autores (2023).

### 2.1.3 Delineamento centróide simplex

No delineamento simplex-centróide, introduzido por Scheffé (1963), o arranjo de pontos é constituído apenas pelas misturas dos componentes que estão presentes em proporções iguais. Esses pontos são:

- $q$  permutações de  $(1, 0, 0, \dots, 0)$  que formam as misturas puras;
- $\binom{q}{2}$  permutações de  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, 0\right)$  que correspondem as misturas binárias;
- $\binom{q}{3}$  permutações de  $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \dots, 0\right)$  que correspondem as misturas ternárias;
- e assim por diante, além do ponto central (centróide geral) especificado por:  $\left(\frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \dots, \frac{1}{q}\right)$ .

O arranjo de pontos de uma mistura com  $q$  componentes consiste em um delineamento centróide simplex com  $2^q - 1$  pontos distintos.

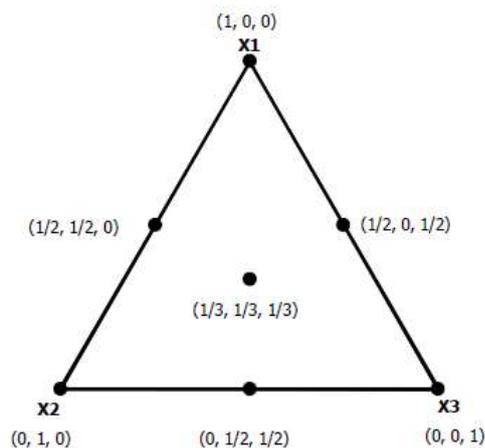
Para efeito de ilustração, geramos um delineamento centróide simplex para  $q = 3$  componentes. Os pontos experimentais são formados por: 3 permutações de  $(1, 0, 0)$  que formam as misturas puras;  $\binom{3}{2} = \frac{3!}{2!1!} = 3$  permutações de  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$  que correspondem as misturas binárias; e o centróide  $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ .

A matriz de delineamento é constituída por 7 pontos:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}.$$

Todas essas 7 possíveis misturas estão representadas na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Planejamento centróide simplex para os componentes  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ .



Fonte: Os autores (2023).

### 2.1.4 Pontos Axiais

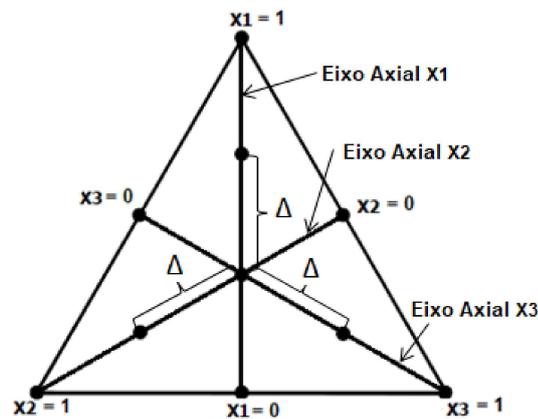
Delineamentos axiais consistem principalmente de misturas completas ou  $q$ -componentes combinadas em que mais pontos são posicionados no interior do simplex (CORNELL, 2002). Essa adição de pontos no interior do simplex se faz necessária quando o interesse do pesquisador é fazer predições sobre as propriedades da mistura completa.

Nos delineamentos simplex apresentados anteriormente, a maioria dos pontos experimentais estão localizados nas bordas ou fronteiras do simplex, desta forma, tais delineamentos não permitem uma análise completa da mistura. Neste caso, Cornell (2002) sugere o uso de delineamentos axiais que permitem que mais pontos sejam distribuídos internamente através do uso de eixos axiais.

Cornell (2002) define o eixo do componente  $i$  como a linha imaginária que une o ponto base  $x_i = 0$ ,  $x_j = \frac{1}{q-1}$  para todo  $j \neq i$  até o vértice oposto onde  $x_i = 1$ ,  $x_j = 0$ , para todo  $j \neq i$ . O comprimento do eixo é definido no sistema de coordenadas simplex como uma unidade. Os pontos axiais são posicionados apenas nos eixos componentes.

A forma mais simples de delineamento axial é aquela cuja os pontos estão posicionados equidistantes do centróide  $\left(\frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \dots, \frac{1}{q}\right)$  em direção a cada um dos vértices. A distância para o centróide, medida nas unidades de  $x_i$  é denotada por  $\Delta$  e seu valor máximo é  $(q-1)/(q)$ . A Figura 2.4 mostra os eixos dos componentes 1,2 e 3 em um sistema de três componentes com os pontos axiais posicionados equidistantes do centróide.

Figura 2.4 – Eixos axiais para os componentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ .



Fonte: Os autores (2023).

Recomenda-se que os pontos axiais estejam localizados no meio da reta entre o ponto centróide e o vértice  $x_i = 1$ , e assim, teríamos  $\Delta = (q-1)/2q$ . Diante dessa situação, os pontos axiais podem ser definidos em função do número de componentes  $q$  por:

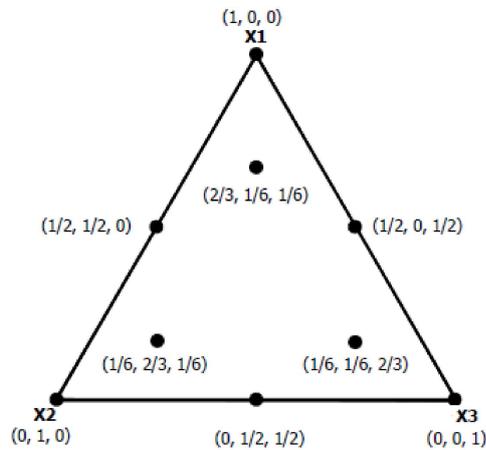
$$\left(\frac{q+1}{2q}, \frac{1}{2q}, \dots, \frac{1}{2q}\right), \left(\frac{1}{2q}, \frac{q+1}{2q}, \dots, \frac{1}{2q}\right), \dots, \left(\frac{1}{2q}, \frac{1}{2q}, \dots, \frac{q+1}{2q}\right). \quad (2.5)$$

Exemplificando para  $q = 3$  temos três pontos axiais a serem incluídos nos delineamentos simplex-lattice {3,2} e centróide simplex.

$$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}\right), \left(\frac{1}{6}, \frac{2}{3}, \frac{1}{6}\right), \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{2}{3}\right).$$

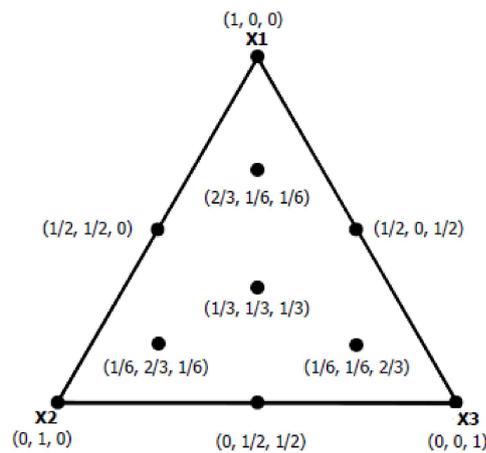
As figuras 2.5 e 2.6 ilustram as novas regiões experimentais dos delineamentos simplex-lattice {3,2} e centróide simplex com a adição dos pontos axiais.

Figura 2.5 – Planejamentos de um simplex-lattice  $\{3, 2\}$  para os componentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  com os eixos axiais.



Fonte: Os autores (2023).

Figura 2.6 – Planejamentos de um centróide simplex para os componentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  com os eixos axiais.



Fonte: Os autores (2023).

### 2.1.5 Delineamento extremo vértice

Nos delineamentos estudados anteriormente são impostas apenas as duas restrições usuais aos componentes,  $0 \leq x_i \leq 1$  e  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ . Entretanto, muitos problemas práticos podem exigir que pelo menos uma quantidade mínima de determinado componente esteja presente na mistura, ou então, que um componente não exceda um limite máximo.

Para atender essas exigências, são adicionados limites inferiores ou superiores nas proporções dos componentes da forma  $L_i \leq x_i \leq U_i$  sendo  $L_i$  o limite inferior e  $U_i$  o limite superior para a proporção do componente  $i$ .

Os limites foram introduzidos pela primeira vez por McLean e Anderson (1966) e garantem que a região simplex não seja extrapolada. Nesse caso, trabalha-se com uma sub-região do simplex.

Delineamentos de mistura pelo extremo vértice com região restrita geralmente apresentam altos níveis de multicolinearidade o que pode afetar a variância das estimativas obtidas no ajuste do modelo. Para reduzir estas correlações, Cornell (2002) recomenda transformar os componentes originais em pseudocomponentes.

Quando duas ou mais proporções são limitadas inferiormente aplica-se a transformação em L-pseudocomponentes definidos em termos dos componentes originais e seus limites inferiores. Considerando um experimento com  $q$  componentes e  $L_i \geq 0$ , sendo  $x_i$  a proporção do componente  $i$ , a transformação para L-pseudocomponente é feita pela equação:

$$x'_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L}, \quad \text{em que } L = \sum_{i=1}^q L_i < 1. \quad (2.6)$$

E a transformação de retorno para os componentes originais é dada por:

$$x_i = L_i + x'_i(1 - L). \quad (2.7)$$

Por outro lado, se duas ou mais proporções dos componentes são limitadas superiormente, Crosier (1984) sugere a utilização dos U-pseudocomponentes definidos por:

$$x_i^* = \frac{U_i - x_i}{U - 1}, \quad \text{em que } U = \sum_{i=1}^q U_i > 1. \quad (2.8)$$

E a transformação de retorno do U-pseudocomponentes para os componentes originais é dada por:

$$x_i = U_i + x_i^*(U - 1). \quad (2.9)$$

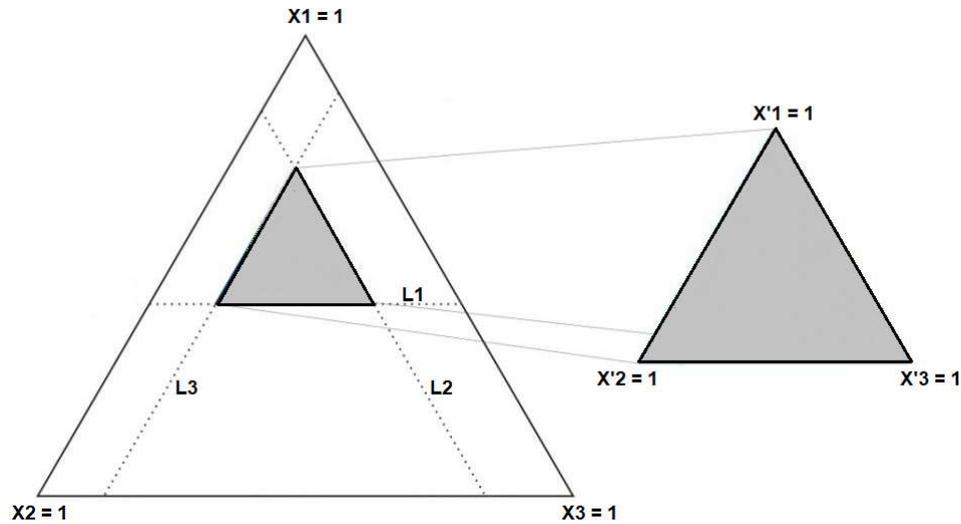
Com essas transformações em L-pseudocomponentes ou U-pseudocomponentes, as novas componentes (pseudocomponentes) passam a assumir valores entre 0 a 1 sobre a sub-região.

Para entendermos a construção das sub-regiões experimentais dentro do simplex considere primeiramente um experimento de mistura formado por três componentes em que apenas os limites inferiores são impostos as componentes, isto é,

$$L_1 \leq x_1 \quad L_2 \leq x_2 \quad L_3 \leq x_3.$$

A região que satisfaz as restrições apresentadas acima é apresentado na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Sub-região do simplex original redefinido como um L-pseudocomponente para as componentes  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ .



Fonte: Os autores (2023).

Note que o formato da sub-região experimental é um triângulo inscrito dentro do triângulo original. Portanto, a inclusão de limites inferiores nesta mistura não altera a forma do espaço.

De modo geral, se apenas limites inferiores são impostos às proporções dos componentes da mistura, a região experimental continua sendo um simplex, entretanto, menor e inscrito no interior do simplex original. Ademais, se em todas as componentes forem impostos os mesmos limites inferiores ( $L_1 = L_2 = \dots = L_q$ ) o centróide do simplex da sub-região coincidirá com o centróide do simplex original.

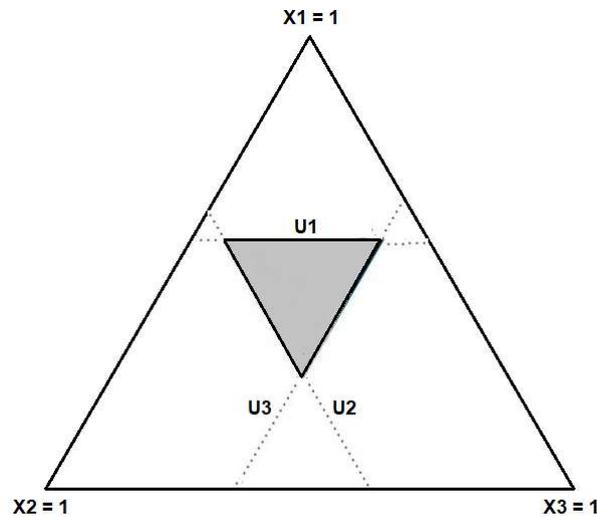
Por outro lado, se são especificados apenas limites superiores às proporções das componentes de uma mistura, a sub-região experimental corresponderá a um simplex invertido. Este simplex pode estar totalmente contido no interior do simplex original ou se estender além dos limites do mesmo. No primeiro caso, a sub-região experimental é simplesmente o simplex invertido gerado pela imposição dos limites. No segundo caso, a região experimental passa a ser a região de intersecção do simplex invertido com o simplex original.

Como ilustração, considere um experimento de mistura formado por três componentes em que apenas os limites superiores são impostos as componentes, isto é,

$$x_1 \leq U_1 \quad x_2 \leq U_2 \quad x_3 \leq U_3.$$

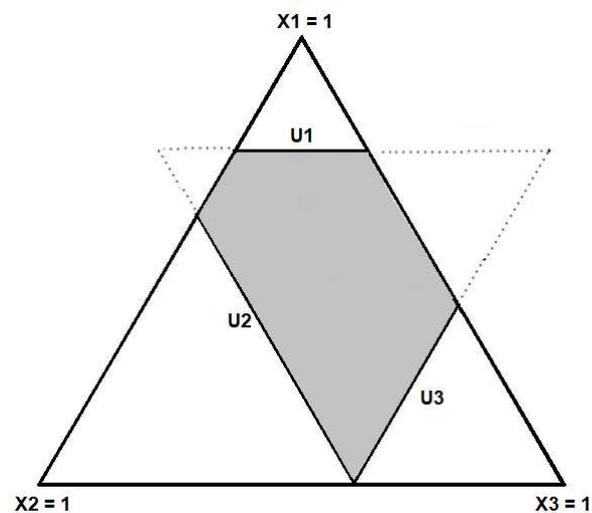
A duas possíveis de sub-regiões experimentais são descritas nas Figuras 2.8 e 2.9.

Figura 2.8 – Sub-região do simplex original redefinido como um U-pseudocomponente para as componentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  quando a região experimental é um simplex invertido totalmente contido dentro do simplex original.



Fonte: Os autores (2023).

Figura 2.9 – Sub-região do simplex original redefinido como um U-pseudocomponente para as componentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  quando a região experimental é dada pela intersecção do simplex invertido com o simplex original.



Fonte: Os autores (2023).

A condição para que a região experimental de um experimento de mistura seja um simplex invertido contido inteiramente no interior do simplex original é:

$$\sum_{i=1}^q U_i - U_{min} \leq 1, \quad (2.10)$$

em que  $U_{min}$  é o mínimo entre os  $q$  limites superiores.

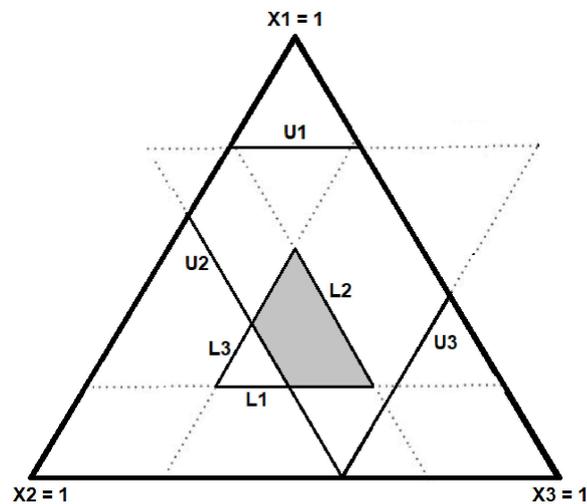
E por fim, se são especificados ambos os limites superiores e inferiores às proporções das componentes de uma mistura, a sub-região experimental corresponderá a região de intersecção

da região gerada pelos limites interiores com a gerada pelos limites superiores. Como a região gerada pelos limites inferiores sempre está contida no interior do simplex, então logicamente, a intersecção da região gerada pelos limites interiores com a dos limites superiores está contida no interior do simplex original.

A Figura 2.10 mostra uma possível sub-região experimental para um experimento de mistura formado por três componentes impondo-se limites superiores inferiores às componente:

$$L_1 \leq x_1 \leq U_1 \quad L_2 \leq x_2 \leq U_2 \quad L_3 \leq x_3 \leq U_3.$$

Figura 2.10 – Uma possível sub-região do simplex original quando são impostas limites inferiores e superiores as componentes  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ .



Fonte: Os autores (2023).

Ao exemplificar as sub-regiões experimentais geradas com a adições de restrições nas componentes, há necessidade de escolha sobre os limites inferior ( $L_i$ ) e superior ( $U_i$ ) da proporção  $x_i$  de cada componente  $i$  da mistura. Cornell (2002) afirma que quando algumas ou todas as proporções de componentes são restritas colocando limites inferior e superior no  $x_i$ , o primeiro passo para determinar se deve usar os L-pseudocomponentes ou os U-pseudocomponentes é verificar a consistência dos limites superior e inferior.

Convém ressaltar a possibilidade do pesquisador definir de forma inconsistente tais limites, no sentido de que todas as misturas não estejam envolvidas na região de interesse definida por novas coordenadas obtidas em relação aos limites. Portanto, é preciso checar essa consistência. Esse processo se inicia calculando-se as quantidades:

$$R_i = U_i - L_i. \quad (2.11)$$

$$R_U = U - 1, \quad \text{em que } U = \sum_{i=1}^q U_i. \quad (2.12)$$

$$R_L = 1 - L, \quad \text{em que } L = \sum_{i=1}^q L_i. \quad (2.13)$$

Caso  $R_i > R_L$ , então este indica um limite superior  $U_i$  inconsistente, e se  $R_i > R_U$ , isso indica um limite inferior  $L_i$  inconsistente. Limites inconsistentes devem ser substituídos por respectivos limites implícitos,  $U_i^* = L_i + R_L$  e  $L_i^* = U_i - R_U$ , a fim de tornar o conjunto de restrições consistente.

## 2.2 Modelos clássicos de mistura

Cada ponto experimental contido no delineamento escolhido forma uma mistura que é executada de forma sequencial e independente. Para analisar os resultados é necessário um modelo estatístico. Os modelos mais usados em experimentos de mistura são os polinômios canônicos de Scheffé e o modelo de Kronecker que serão apresentados a seguir.

### 2.2.1 Modelo de Scheffé

Os primeiros modelos de mistura, presente na literatura, são os polinômios canônicos desenvolvidos por Scheffe (1958). Tais modelos constituem basicamente uma reparametrização dos modelos de regressão usuais, de modo que, a restrição unitária seja confundida com o intercepto ou algum termo.

Para ajustar um modelo polinomial de regressão aos dados de um experimento composto por  $q$  componentes, os modelos linear e quadrático são respectivamente:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \varepsilon \quad (2.14)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.15)$$

sendo,  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ .

Essas equações não são adequadas para a descrição de misturas por não considerarem a restrição da soma das componentes resultar em 1. Entretanto, é possível incluir tal restrição aos modelos de regressão linear e quadrático.

A inclusão proposta por Scheffé (1958) deu origem aos famosos polinômios canônicos de Scheffé. Para o modelo linear, o autor sugere que a restrição  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$  seja imposta no efeito do intercepto:

$$\begin{aligned}
 y &= \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \varepsilon \\
 &= 1\beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \varepsilon \\
 &= \beta_0 \sum_{i=1}^q x_i + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \varepsilon \\
 &= \sum_{i=1}^q (\beta_0 + \beta_i) x_i + \varepsilon \\
 &= \sum_{i=1}^q \beta_i^* x_i + \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

No caso do modelo quadrático temos que a restrição  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$  implica em  $x_i = 1 - \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q x_j$

e assim,  $x_i^2 = x_i(1 - \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q x_j)$ . Considerando essas restrições no modelo quadrático obtemos:

$$\begin{aligned}
 y &= \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \\
 &= \beta_0 \sum_{i=1}^q x_i + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \beta_{ii} x_i (1 - \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q x_j) + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \\
 &= \beta_0 \sum_{i=1}^q x_i + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \beta_{ii} x_i - \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ii} x_i x_j + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \\
 &= \sum_{i=1}^q (\beta_0 + \beta_i + \beta_{ii}) x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q (\beta_{ij} - \beta_{ii}) x_i x_j + \varepsilon \\
 &= \sum_{i=1}^q \beta_i^* x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij}^* x_i x_j + \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

As equações (2.16) e (2.17) são chamadas de polinômios canônicos de Scheffé de primeira e segunda ordem, respectivamente.

As formas canônicas de Scheffé, comumente usadas para modelos de mistura são quatro: linear, quadrática, cúbico completo e cúbico especial. A tabela a seguir apresenta as equação

geral desses quatro modelos bem como o calculo do número de parâmetros dos modelos para um experimentos de mistura com  $q$  componentes, considerando-se  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ .

Tabela 2.1 – Modelos Canônicos de Scheffé com as especificações do número de parâmetros do modelo para uma mistura com  $q$  componentes.

Modelo	Equação	n° de parâmetros
Linear	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \varepsilon$	$q$
Quadrático	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$	$q(q+1)/2$
Cúbico Completo	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij} x_i x_j +$ $\sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q \alpha_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) +$ $\sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, k=1, \\ j \neq i, k \neq j}}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \varepsilon$	$q(q^2 + 5)/6$
Cúbico Especial	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^q \beta_{ij} x_i x_j +$ $\sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, k=1, \\ j \neq i, k \neq j}}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \varepsilon$	$q(q+1)(q+2)/6$

Fonte: Cornell (2002)

### 2.2.2 Modelo de Kronecker

O modelo de Kronecker é uma outra função de regressão muito utilizada para analisar dados de experimentos com misturas (DRAPER, 1998). Tal modelo consiste em uma reparametrização do modelo quadrático de Scheffé. Essa reparametrização pode ser obtida substituindo os termos lineares  $x_i$  do modelo de Scheffé pelo produto de  $x_i$  pela restrição unitária.

$$x_i = 1x_i = \left( \sum_{i=1}^q x_i \right) x_i = x_i^2 + \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_i x_j.$$

Aplicando essa substituição nos termos lineares, obtemos:

$$\begin{aligned}
y &= \sum_{i=1}^q \beta_i \left( \sum_{i=1}^q x_i \right) x_i + \varepsilon \\
&= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q \beta_i x_i x_j + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \\
&= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q (\beta_i + \beta_{ij}) x_i x_j + \varepsilon \\
&= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q \beta_{ij}^* x_i x_j + \varepsilon.
\end{aligned}$$

E portanto o modelo de Knonecker para  $q$  termos é um modelo com apenas termos quadráticos definido por:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^q \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q \beta_{ij}^* x_i x_j + \varepsilon. \quad (2.18)$$

sendo  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ .

### 2.2.3 Modelo múltiplo Scheffé

Em algumas situações práticas, os componentes das misturas podem ser compostos por outros subcomponentes. Esses tipos de experimentos são conhecidos como experimentos de mistura de componentes categorizadas (CORNELL; RAMSEY, 1998) ou ainda experimentos de mistura de misturas (M<sup>o</sup>M) (PIEPEL, 1999).

Cada componente da mistura é chamado de componente principal e os componentes da mistura contidos nos componentes principais são chamados de componentes secundários (KANG et al., 2011).

Como descrito em Kang et al. (2011), em M<sup>o</sup>M, as duas restrições usuais de mistura devem ser impostas em ambos os componentes, principais e secundários da mistura. Assumindo que existam  $M$  componentes principais e que cada  $c_i$  seja a proporção do  $i$ -ésimo componente principal com  $i = 1, \dots, M$ . As  $c_i$  proporções assumem as restrições:

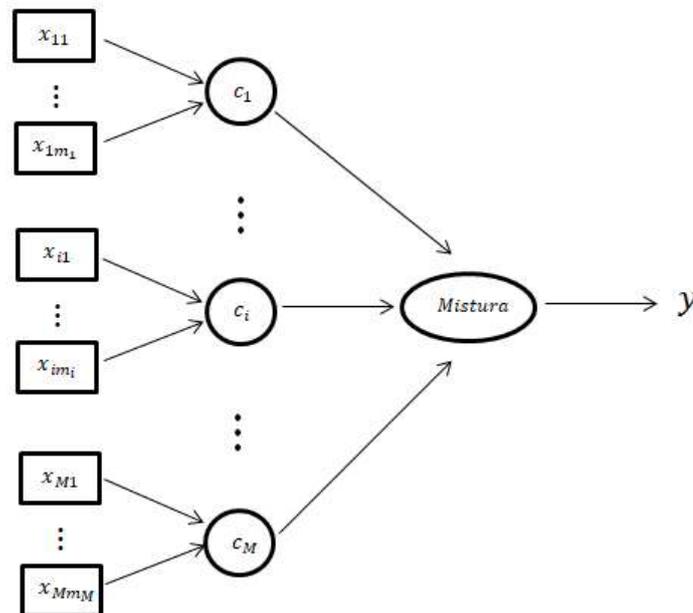
$$\sum_{i=1}^M c_i = 1 \quad \text{e} \quad 0 \leq c_i \leq 1. \quad (2.19)$$

E sendo o  $i$ -ésimo componente principal composto por  $m_i$  componentes secundárias cujas as proporções são denotadas por  $x_{ij}$  para  $j = 1, \dots, m_i$ . As proporções dos componentes secundários devem atender as restrições:

$$\sum_{i=1}^{m_i} x_{ij} = 1 \quad \text{e} \quad 0 \leq x_{ij} \leq 1. \quad (2.20)$$

A figura 2.11 ilustra a estrutura de uma mistura de misturas formada por  $M$  componentes principais em que cada  $i$ -ésimo componente principal é composto por  $m_i$  componentes secundários.

Figura 2.11 – Estrutura de mistura de misturas.



Fonte: kang et al. (2011).

Um dos mais simples modelos para experimentos de mistura de misturas é o modelo múltiplo Scheffé. A construção deste modelo ocorre fixando-se as proporções dos componentes principais, de modo que o modelo múltiplo Scheffé se torne um modelo em função das proporções das componentes secundárias, respeitando as restrições unitárias das equações (2.19) e (2.20). Ou seja, se todas as proporções  $c_i$ 's são fixas, ajustando-se os modelos de mistura  $f_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im_i})$  para as componentes secundárias do  $i$ -ésimo componente principal, o modelo Múltiplo Scheffé corresponderá ao um produto dos  $f_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im_i})$ , conforme descrito na expressão (2.21):

$$y = \prod_{i=1}^M f_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im_i}). \quad (2.21)$$

O produtório do modelo (2.21) instigou a implementação de um termo multiplicativo no desenvolvimento da proposta metodológica desta tese.

### 2.3 Efeitos direcionais

Em experimentos de misturas, muitas vezes desejamos investigar os efeitos que as componentes causam na resposta do modelo. Esse efeito pode ser estudado ao variarmos as proporções das componentes ao longo de eixos direcionais construídos dentro do simplex.

Quando é possível experimentar sobre a região simplex total, Cornell (2002) recomenda que seja feito um estudo dos efeitos direcionais ao longo dos eixos axiais abordados na seção 2.1.4. Nesse caso, toma-se como mistura de referência o centróide  $s = (s_1, \dots, s_q)$  e varia uma quantidade  $\Delta_i$  na proporção do componente  $i$ , de modo que a nova proporção do componente  $i$  se torne  $x_i = s_i + \Delta_i$ .

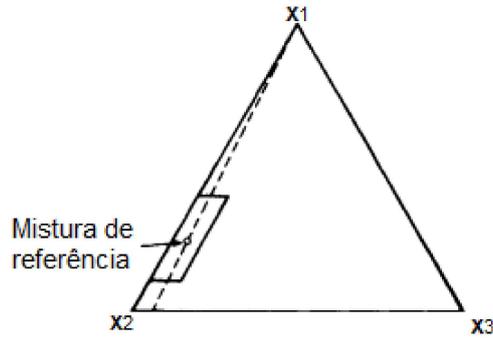
Esse acréscimo ( $\Delta_i > 0$ ) ou diminuição ( $\Delta_i < 0$ ) na proporção da componentes  $i$  se dá ao longo do eixo axial  $i$  referente a componente  $i$  que se deseja estudar. Sobre esse eixo, os valores das proporções de cada um dos outros  $q - 1$  componentes são iguais e dados por  $x_j = (1 - x_i)/(q - 1)$ , para  $j \neq i$ .

Contudo, para medir o efeito do  $i$ -ésimo componente variando uma quantidade  $\Delta_i$  em uma mistura de referência diferente do centróide, Cornell (2002), argumenta que é mais apropriado usar a Direção de Cox. Essa direção é muito indicada também em delineamentos extremos vértices em que as proporções dos componentes da mistura são restritos por limites inferiores e superiores e o centróide da região restrita é diferente do centróide do simplex completo.

A direção Cox do componente  $i$  é uma linha imaginária projetada da mistura de referência  $s = (s_1, \dots, s_q)$  para o vértice  $x_i = 1$ . Normalmente,  $s$  será o centróide da região restrita ou a mistura cujas coordenadas são as médias das coordenadas dos vértices extremos da região de interesse (COX, 1971; VINING; CORNELL; MYERS, 1993).

A Figura abaixo consiste em um exemplo retirado de Cornell (2002) que ilustra a direção de Cox para estudar o efeito da componente  $x_1$  em um experimento de mistura formada por três componentes, onde foram impostas as restrições  $0.1 \leq x_1 \leq 0.4$ ,  $0.5 \leq x_2$  e  $x_3 \leq 0.1$ . A direção Cox é indicada pela linha tracejada e foi construída considerando a mistura de referência sendo o centróide da subregião,  $s = (s_1, s_2, s_3) = (0.25, 0.70, 0.05)$ .

Figura 2.12 – Direção Cox indicada pela linha tracejada para medir o efeito de aumentar (ou diminuir) a proporção  $x_1$  do componente 1.



Fonte: Cornell (2002).

Quando a proporção  $s_i$  do  $i$ -ésimo componente é mudada por uma quantidade  $\Delta_i$  na direção Cox, então a nova proporção do componente  $i$  se torna:

$$x_i = s_i + \Delta_i. \quad (2.22)$$

E sobre o eixo direcional de Cox, ao alteramos a proporção do  $i$ -ésimo componente utilizando a expressão (2.22), as proporções dos  $q - 1$  componentes restantes podem ser ajustados usando:

$$x_j = s_j - \frac{\Delta_i s_j}{1 - s_i} = s_j \frac{(1 - s_i - \Delta_i)}{1 - s_i} \quad (2.23)$$

para  $j = 1, 2, \dots, q, j \neq i$ .

Cornell (2002) enfatiza que a quantidade,  $1 - s_i$ , no denominador da expressão 2.23 é o valor positivo máximo que  $\Delta_i$  pode assumir, e neste caso,  $x_j = 0$  para todo  $j \neq i$ . Nesse sentido, ressalta-se que  $\Delta_i$  pode ser negativo, e quando este for o caso, o mínimo valor que  $\Delta_i$  pode assumir é  $-s_i$  e assim a proporção a do  $i$ -ésimo componente utilizando a equação (2.22) se torna zero.

O ajuste das  $q - 1$  componentes com a equação (2.23) garante que as proporções relativas de quaisquer dois componentes  $j$  e  $k$  ( $j \neq i, k \neq i$ ) na nova mistura permanecem os mesmos que sua proporção na mistura de referência, isto é,  $x_j/x_k = s_j/s_k, j, k \neq i$  (VINING; CORNELL; MYERS, 1993). Essa afirmação pode ser facilmente comprovada uma vez que:

$$\frac{x_j}{x_k} = \frac{s_j(1 - s_i - \Delta_i)/(1 - s_i)}{s_k(1 - s_i - \Delta_i)/(1 - s_i)} = \frac{s_j}{s_k}. \quad (2.24)$$

Em outras palavras, sobre o eixo direcional de Cox, quando alteramos a proporção do componente  $i$  de  $s_i$  para  $x_i = s_i + \Delta_i$ , a proporção relativa dos componentes  $j$  e  $k$ ,  $j, k \neq i$ , não se alteram.

Para se analisar o efeito direcional usualmente plota-se os traços de resposta. Uma vez que existe um eixo direcional para cada componente, há um traço de resposta separado para cada componente (VINING; CORNELL; MYERS, 1993).

Segundo Cornell (2002), o traço de resposta é um gráfico dos valores de resposta estimados, usando o modelo ajustado ao longo das direções definidas pelas equações (2.22) e (2.23). E as etapas executadas na construção do traço da resposta são as seguintes:

**PASSO 1:** Escolha o modelo de sua preferência para realizar as predições da resposta na região experimental.

**PASSO 2:** Selecione uma mistura de referência.

**PASSO 3:** No eixo direcional  $x_i$ , incremente o componente  $i$  por um valor  $\Delta_i$  usando a direção Cox, afastando-se da mistura de referência em direção ao vértice  $x_i = 1$  ( $\Delta_i > 0$ ) ou afastando-se do vértice ( $\Delta_i < 0$ ). Mantenha as proporções dos outros componentes nas mesmas proporções da mistura de referência  $s$  conforme equação 2.23. Para cada valor de  $\Delta_i$ , um conjunto de coordenadas define uma mistura no eixo direcional  $x_i$ . Escolha apenas algumas misturas no eixo direcional  $x_i$  para fazer a predição das respostas, lembrando que apenas as misturas dentro da região experimental são válidas.

**PASSO 4:** Substitua as coordenadas de cada mistura gerada na etapa 3 no modelo ajustado para obter os valores de resposta preditas ao longo do eixo direcional  $x_i$ . Repita as etapas 3 e 4 nos outros  $x_j$  eixos direcionais,  $j = 1, 2, \dots, q$ ,  $j \neq i$ .

**PASSO 5:** Plote os valores de resposta preditas versus as alterações feitas em  $x_i$  para cada  $i$ ,  $i = 1, 2, \dots, q$ . Haverá  $q$  gráficos.

Sobre a análise dos traços Cornell (2002) ressalta três pontos muito importante: (1) componentes com intervalos mais curtos terão traços de resposta mais curtos; (2) ao ajustar o modelo de combinação linear em que os traços serão linhas retas, os componentes com traços de resposta mais íngremes são considerados como tendo o maior impacto sobre a resposta; (3) dois ou mais componentes com traços de resposta muito parecidos, e assumindo aproximadamente a mesma faixa de valores, tem efeitos aproximadamente idênticos na resposta.

## 2.4 Polinômios de Hermite

Um dos principais objetivos deste trabalho é a construção e análise de modelos de misturas via polinômios de Hermite de segundo grau. Desse modo, se torna indispensável uma revisão sobre polinômios ortogonais de Hermite.

Suponha que  $f(x)$  e  $g(x)$  sejam duas funções reais e contínuas em  $[a,b]$ . Seja  $w(x)$  uma função positiva que é Riemann integrável em  $[a,b]$ , chamada função peso. O produto interno de  $f(x)$  e  $g(x)$  com relação a função peso  $w(x)$ , denotado por  $(f \cdot g)_w$ , é definido segundo Khuri (2003) por:

$$(f \cdot g)_w = \int_a^b f(x)g(x)w(x)dx. \quad (2.25)$$

As funções  $f(x)$  e  $g(x)$  são ditas ortogonais (com respeito a  $w(x)$ ) se  $(f \cdot g)_w = 0$ .

Khuri (2003) argumenta que podemos facilmente estender a definição de ortogonalidade para uma sequência de funções contínuas definidas em  $[a,b]$ . Uma sequência  $\{f_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$  de funções contínuas definidas em  $[a,b]$  são ditas ortogonais com respeito a  $w(x)$  se, e somente se,  $(f_m \cdot f_n)_{w(x)} = 0$  para todo  $m \neq n$ .

Particularmente, os polinômios são funções contínuas definido nos reais. Portanto, uma sequência  $\{p_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$  é ortogonal com relação a  $w(x)$  se, e somente se,  $(p_m \cdot p_n)_{w(x)} = 0$  para todo  $m \neq n$ . Por exemplo, para  $w = e^{-\frac{x^2}{2}}$ , tem-se que  $w > 0$  e  $w$  é Riemann integral em  $\mathbb{R}$ . Assim uma sequência de polinômios  $\{p_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$  é dita ortogonal com relação a  $w(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$ , se e somente se

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_n(x)p_m(x)e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 0. \quad (2.26)$$

A função  $w(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$  é a função peso do polinômio de Hermite versão probabilística. Existem duas abordagens de polinômios de Hermite: a abordagem probabilística e a abordagem física. Tais versões se diferem apenas pela função peso. Neste trabalho será abordado a versão probabilística e para fim de simplificação iremos chama-los apenas de polinômios de Hermite.

Os polinômios de Hermite, denotados por  $\{H_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$ , receberam o nome do matemático francês Charles Hermite (1822-1901). Eles são definidos pela fórmula (2.27) de Rodrigues (KHURI, 2003).

$$H_n(x) = (-1)^n e^{\frac{x^2}{2}} \frac{d^n \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right)}{dx^n}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \tag{2.27}$$

Na fórmula (2.27) de Rodrigues é difícil visualizarmos  $H_n(x)$  como um polinômio, pois aparece a função exponencial  $e^{\frac{x^2}{2}}$  e as derivadas da função  $e^{-\frac{x^2}{2}}$ . Entretanto, conforme indica a tabela (2.2), ao desenvolvermos uma derivada de qualquer grau  $n$  maior que 1, obtemos uma função polinomial de grau  $n$  multiplicando a função  $e^{-\frac{x^2}{2}}$ .

Tabela 2.2 – Construção dos cinco primeiros polinômios de Hermite pela representação de Rodrigues.

Grau	Derivada $\frac{d^n \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right)}{dx^n}$	Polinômio de Hermite $H_n(x)$
$n = 0$	$e^{-\frac{x^2}{2}}$	1
$n = 1$	$-xe^{-\frac{x^2}{2}}$	$x$
$n = 2$	$e^{-\frac{x^2}{2}} (x^2 - 1)$	$x^2 - 1$
$n = 3$	$e^{-\frac{x^2}{2}} (3x - x^3)$	$x^3 - 3x$
$n = 4$	$e^{-\frac{x^2}{2}} (x^4 - 6x^2 + 3)$	$x^4 - 6x^2 + 3$

Fonte: Os autores (2023).

Sucessivamente, pode se desenvolver  $H_n(x)$  para qualquer  $n$  e obteremos os polinômios na forma clássica  $a_0 + a_1x + \dots + a_nx^n$  com  $a_n \neq 0$ .

Uma grande vantagem de se trabalhar com a sequência de polinômios de Hermite é que ela pode ser construída a partir de relações de recorrências, reduzindo muito os custos computacionais.

**Recorrência 1:**

$$H_{n+1}(x) = xH_n(x) - \frac{d(H_n(x))}{dx}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

**Recorrência 2:**

$$H_{n+1}(x) = xH_n(x) - nH_{n-1}(x), \quad n = 1, 2, \dots \tag{2.28}$$

em que,  $H_0(x) = 1$  e  $H_1(x) = x$ .

As relações acima definem relações de recorrência para a sequência  $\{H_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$ . Como  $H_0(x) = 1$ , é possível provar por indução que em ambas relações  $H_n(x)$  é um polinômio de grau  $n$  e seu coeficiente líder é igual a 1. A relação de recorrência 2 é um pouco mais simples por não usar derivadas.

Outra representação para os polinômios de Hermite  $H_n(x)$  é dada em (2.29) conhecida como fórmula de Kendall e Stewart (KHURI, 2003):

$$H_n(x) = x^n - \frac{n^{[2]}}{2 \times 1!} x^{n-2} + \frac{n^{[4]}}{2^2 \times 2!} x^{n-4} - \frac{n^{[6]}}{2^3 \times 3!} x^{n-6} + \dots, \quad (2.29)$$

em que  $n^{[r]} = n(n-1)(n-2)\dots(n-r+1)$ .

Para compreendermos essa outra representação, vamos novamente desenvolver os 5 primeiros termos dessa sequência. Por definição, se  $n < r$  então,  $n^{[r]} = 0$ , assim para  $n = 0$  ou  $n = 1$  temos  $n^{[r]} = 0$ . Para  $n = 2$  tem-se que  $n^{[2]} = 2 \times (2 - 2 + 1) = 2$  e  $n^{[4]} = n^{[6]} = \dots = 0$ . Para  $n = 3$  segue que  $n^{[2]} = 3 \times (3 - 2 + 1) = 6$  e  $n^{[4]} = n^{[6]} = \dots = 0$ . Por fim, para  $n = 4$  obtém-se  $n^{[2]} = 4 \times (4 - 2 + 1) = 12$ ,  $n^{[4]} = 4 \times 3 \times 2(4 - 4 + 1) = 24$  e  $n^{[6]} = n^{[8]} = \dots = 0$ . Assim:

$$H_0(x) = x^0 = 1;$$

$$H_1(x) = x^1 = x;$$

$$H_2(x) = x^2 - \frac{2}{2 \times 1!} x^0 = x^2 - 1;$$

$$H_3(x) = x^3 - \frac{6x}{2 \times 1!} x = x^3 - 3x;$$

$$H_4(x) = x^4 - \frac{12x^2}{2 \times 1!} - \frac{24x^0}{2^2 \times 1!} = x^4 - 6x^2 + 3.$$

O Teorema a seguir é o resultado mais importante desta seção.

**Teorema 1.** A sequência  $\{H_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$  de Hermite é uma sequência de polinômios ortogonais em relação a função peso  $w(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$  sobre  $(-\infty, \infty)$ .

**Demonstração:**

Os polinômios e a função peso  $w(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$  são funções contínuas em todos os reais então sejam  $m, n$  inteiros não negativos e  $c$  definido como:

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} H_m(x) H_n(x) dx. \quad (2.30)$$

Para provarmos que  $\{H_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$  forma uma sequência de polinômios ortogonais em relação a função peso  $w(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$  sobre  $(-\infty, \infty)$  basta provarmos que  $c = 0$ .

Substituindo a representação de Rodrigues da equação (2.27) na expressão (2.30):

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} H_m(x) e^{-\frac{x^2}{2}} (-1)^n e^{\frac{x^2}{2}} \frac{d^n \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right)}{dx^n} dx$$

$$c = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(x) \frac{d^n \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right)}{dx^n} dx.$$

Integrando por partes tomando  $u = H_m(x) dx$  e  $dv = \frac{d^n}{dx^n} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx$ , temos que:

$$c = (-1)^n \left\{ \left[ H_m(x) \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int \frac{d(H_m(x))}{dx} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) \right\} dx.$$

Como  $e^{-\frac{x^2}{2}} \rightarrow 0$  quando  $x \rightarrow \pm\infty$  e  $\frac{H_m(x) d^{n-1} e^{-\frac{x^2}{2}}}{dx^{n-1}}$  é um polinômio multiplicado por  $e^{-\frac{x^2}{2}}$  então:

$$\left[ \frac{H_m(x) d^{n-1} e^{-\frac{x^2}{2}}}{dx^{n-1}} \right]_{-\infty}^{\infty} = 0. \quad (2.31)$$

Portanto,

$$c = (-1)^{n+1} \int \frac{d(H_m(x))}{dx} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx. \quad (2.32)$$

Integrando por partes novamente tomando,  $u = \frac{H_m(x)}{dx}$  e  $dv = \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx$ , temos que:

$$c = (-1)^{n+2} \int \frac{d^2(H_m(x))}{dx^2} \frac{d^{n-2}}{dx^{n-2}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx. \quad (2.33)$$

Repetindo o processo de integração por partes mais  $m - 2$  vezes, e impondo  $n > m$ , obtém-se:

$$c = (-1)^{m+n} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^m [H_m(x)]}{dx^m} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx. \quad (2.34)$$

Usando a representação  $H_n(x)$  de Kendall e Stuart é fácil ver que:

$$\frac{d^m [H_m(x)]}{dx^m} = \frac{d^m}{dx^m} \left[ x^m - \frac{m^{[2]}}{2 \times 1!} x^{m-2} + \frac{m^{[4]}}{2^2 \times 2!} x^{m-4} - \frac{m^{[6]}}{2^3 \times 3!} x^{m-6} + \dots + \right]$$

$$\frac{d^m [H_m(x)]}{dx^m} = m!.$$

Assim,

$$c = (-1)^{m+n} \int_{-\infty}^{\infty} m! \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx$$

$$c = (-1)^{m+n} m! \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx.$$

E como  $n > m$ , então:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx = \frac{d^{n-m-1}}{dx^{n-m-1}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) = 0.$$

Logo,  $c = 0$ . Analogamente, se prova que  $c = 0$  também para  $n > m$ . Portanto,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} H_m(x) H_n(x) dx = 0, \quad m \neq n.$$

O que prova que  $\{H_n\}_{n=0}^{\infty}$  é uma sequência de polinômios ortogonais em relação  $w(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$  sobre  $(-\infty, \infty)$ . ■

A prova do Teorema (1) se deu supondo que  $H_n$  e  $H_m$  são polinômios de grau distintos. No caso em que  $m = n$ , isto é,  $H_n$  e  $H_m$  são polinômios de mesmo grau, temos que:

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x) H_n(x) dx$$

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n^2(x) dx$$

$$c = (-1)^{n+n} n! \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^{n-n}}{dx^{n-n}} \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right) dx$$

$$c = n! \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} dx$$

$$c = n! \sqrt{2\pi}.$$

### 3 CONCLUSÕES

Em conclusão, o aprofundamento no referencial teórico apresentado destaca a diversidade de abordagens existentes para a compreensão de experimentos de misturas. Os efeitos direcionais de Cox desempenham um papel crucial na análise de tais experimentos, uma vez que a metodologia de Cox não apenas identifica associações, mas também esclarece como cada componente presente na mistura influencia diretamente os resultados.

No entanto, diante da inevitável interferência de fatores externos nas misturas, surge a plausibilidade de oscilações aleatórias nos traços dos efeitos direcionais dos componentes. Nesse contexto, a incorporação de polinômios ortogonais não canônicos no modelo estatístico surge como uma estratégia promissora para abranger tais oscilações.

A análise criteriosa de polinômios ortogonais sugere que os polinômios de Hermite podem representar uma solução eficaz para a captura de padrões e tendências presentes em experimentos de mistura. Essa escolha estratégica não apenas oferece robustez à modelagem estatística, mas também realça a adaptabilidade do modelo para lidar com a variabilidade inerente às misturas sujeitas a influências externas.

A conjugação entre o estudo do efeito direcional e a incorporação de polinômios ortogonais não canônicos na modelagem de experimentos de mistura é explorada na parte dois deste trabalho. Acreditamos que essa abordagem não apenas enriquece o entendimento teórico, mas também fornece uma estrutura analítica robusta para a investigação de experimentos de misturas em condições complexas e dinâmicas, como na formulação de blends de café, aprimorando a capacidade de otimização, personalização e tomada de decisões.

## REFERÊNCIAS

- ARMSTRONG, M. A., **Basic topology**. Undergraduate Text in Math., Springer- Verlag, 1983. 267 p.
- BORÉM, Flávio M. et al. Coffee sensory quality study based on spatial distribution in the Mantiqueira mountain region of Brazil. **Journal of Sensory Studies**, v. 35, n. 2, p. e12552, 2020.
- BORGES, Cleber N. et al. Mixture–mixture design for the fingerprint optimization of chromatographic mobile phases and extraction solutions for *Camellia sinensis*. **Analytica chimica acta**, v. 595, n. 1-2, p. 28-37, 2007.
- BROWN, L.; DONEV, Alexander N.; BISSETT, A. C. General blending models for data from mixture experiments. **Technometrics**, v. 57, n. 4, p. 449-456, 2015.
- CIRILLO, Marcelo Ângelo et al. Statistical procedure for the composition of a sensory panel of blends of coffee with different qualities using the distribution of the extremes of the highest scores. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 41, 2017.
- CIRILLO, M. A. **Otimização na experimentação: aplicações nas engenharias e ciências agrárias**. Lavras: UFLA, 2015.
- CORNELL, John A.; RAMSEY, Phillip J. A generalized mixture model for categorized-components problems with an application to a photoresist-coating experiment. **Technometrics**, v. 40, n. 1, p. 48-61, 1998.
- CORNELL, John A. Fitting a slack-variable model to mixture data: some questions raised. **Journal of Quality Technology**, v. 32, n. 2, p. 133-147, 2000.
- CORNELL, John A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. John Wiley & Sons, 2002.
- CROSIER, Ronald B. Mixture experiments: geometry and pseudocomponents. **Technometrics**, v. 26, n. 3, p. 209-216, 1984.
- COX, D. R. A note on polynomial response functions for mixtures. **Biometrika**, v. 58, n. 1, p. 155-159, 1971.
- DIDIER, Caroline et al. Crossed mixture design and multiple response analysis for developing complex culture media used in recombinant protein production. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 86, n. 1, p. 1-9, 2007.
- DINGSTAD, Gunvor; EGELANDSDAL, Bjorg; NAS, Tormod. Modeling methods for crossed mixture experiments—a case study from sausage production. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 66, n. 2, p. 175-190, 2003.
- DRAPER, Norman R.; PUKELSHEIM, Friedrich. Mixture models based on homogeneous polynomials. **Journal of statistical planning and inference**, v. 71, n. 1-2, p. 303-311, 1998.

- FERNANDES, S.M et al. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafês arábia (*Coffea arabica* L.) e conillon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.27, n.5, p.1076-1081, out. 2003.
- FERRÃO, R. G.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, M. A. G.; MUNER, L. H. **Conilon coffee: the coffea canephora produced in Brazil**. 3rd ed. Vitória: Incaper, 2019.
- KANG, Lulu; ROSHAN JOSEPH, V.; BRENNEMAN, William A. Design and modeling strategies for mixture-of-mixtures experiments. **Technometrics**, v. 53, n. 2, p. 125-136, 2011.
- KHURI, A. I. **Advanced Calculus with Applications in Statistics**. 2. ed.: Hoboken, NJ: WileyInterscience, 2003.
- KLEINWÄCHTER, Maik; SELMAR, Dirk. Influence of drying on the content of sugars in wet processed green Arabica coffees. **Food Chemistry**, v. 119, n. 2, p. 500-504, 2010.
- LIMA, Elon Lages; Homologia Básica. 2a ed. Rio de Janeiro: **IMPA**, 2012. 191p.
- MCLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices design of mixture experiments. **Technometrics**, v. 8, n. 3, p. 447-454, 1966.
- NIGAM, A. K.; GUPTA, S. C.; GUPTA, S. A new algorithm for extreme vertices designs for linear mixture models. **Technometrics**, v. 25, n. 4, p. 367-371, 1983.
- PIEPEL, Gregory F. Programs for generating extreme vertices and centroids of linearly constrained experimental regions. **Journal of Quality Technology**, v. 20, n. 2, p. 125-139, 1988.
- PIEPEL, Greg F. Modeling methods for mixture-of-mixtures experiments applied to a tablet formulation problem. *Pharmaceutical Development and Technology*, v. 4, n. 4, p. 593-606, 1999.
- SCHEFFÉ, Henry. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 20, n. 2, p. 344-360, 1958.
- SCHEFFÉ, Henry. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 25, n. 2, p. 235-251, 1963.
- SNEE, Ronald D.; MARQUARDT, Donald W. Extreme vertices designs for linear mixture models. **Technometrics**, v. 16, n. 3, p. 399-408, 1974.
- TELES, Camila R. Arcanjo; BEHRENS, Jorge H. The waves of coffee and the emergence of the new Brazilian consumer. In: **Coffee consumption and industry strategies in Brazil**. Woodhead Publishing, 2020. p. 257-274.
- VILLAFRANCA, R.R. Diseño de experimentos para la optimización de mezclas. Castellon: TC, 1999.

VINING, G. Geoffrey; CORNELL, John A.; MYERS, Raymond H. A graphical approach for evaluating mixture designs. Agregar uma nova proposta metodológica para a análise de experimentos de que envolvam blends de cafés. **Journal of the Royal Statistical Society Series C: Applied Statistics**, v. 42, n. 1, p. 127-138, 1993.

## **SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

### **ARTIGO 1**

#### **PROPOSIÇÃO DE UMA FAMÍLIA DE PARAMETRIZAÇÕES NO MODELO DE SCHEFFÉ APLICADO EM DELINEAMENTOS DE MISTURAS COM INCLUSÃO DE UM TERMO PERTURBADOR NOS EFEITOS DIRECIONAIS DE COX**

**Artigo redigido conforme normas da Universidade Federal de Lavras**

## RESUMO

Na modelagem de delineamentos de mistura, destaca-se o uso do gráfico trace plot, que permite ao pesquisador analisar os efeitos direcionais da mistura em relação a um ponto de referência específico. Ajustando o modelo linear de Scheffé, esses efeitos direcionais são representados de forma linear, sem oscilações aleatórias, exceto pelo erro experimental imposto pelo modelo. Assim, as estimativas dos efeitos direcionais não são afetadas por interações complexas que poderiam indicar perturbações. Com base nesse argumento, este estudo tem como objetivo propor uma família de parametrizações capazes de capturar as oscilações aleatórias que são desconsideradas pelo modelo de Scheffé. Essas parametrizações são baseadas nos polinômios ortogonais de Hermite, empregados na construção de um termo multiplicativo adicional ao modelo de Scheffé, chamado de "termo de perturbação". A utilização deste modelo para o estudo gráfico dos efeitos direcionais revelou ser uma técnica qualitativa de fácil implementação e eficiente na verificação da confiabilidade dos dados experimentais.

**Palavras-chave:** Trace-plot. Efeitos direcionais. Modelos de Misturas. Scheffé. Hermite.

## ABSTRACT

In the modeling of mixture designs, the use of the trace plot graph is highlighted, as it allows researchers to analyze the directional effects of the mixture relative to any specific reference point. By adjusting the Scheffé linear model, these directional effects are represented in a linear manner, without random oscillations, except for the experimental error imposed by the model. As a result, the estimates of the directional effects remain unaffected by complex interactions that could indicate perturbations. Based on this argument, the objective of this study is to propose a family of parameterizations capable of capturing the random oscillations that are disregarded by the Scheffé model. These parameterizations are based on the orthogonal polynomials of Hermite, employed in constructing an additional multiplicative term in the Scheffé model, referred to as the "perturbation term." The utilization of this model for the graphical examination of directional effects has proven to be a readily implementable qualitative technique that efficiently verifies the reliability of experimental data.

**Keywords:** Trace-plot. Directional effects. Mix Models. Scheffé. Hermite.

## 1 INTRODUÇÃO

A mistura de diferentes ingredientes ou componentes em proporções específicas é uma prática comum em diversos campos para alcançar resultados desejados. Os experimentos de mistura desempenham um papel fundamental na investigação sistemática de como essas proporções influenciam a resposta do experimento.

Para conduzir adequadamente os experimentos, é essencial empregar delineamentos apropriados. Os delineamentos de misturas consideram pontos experimentais representados por dados composicionais, onde cada fator corresponde a um componente representado por  $x_i$ , sendo  $i = 1, \dots, q$  e  $q$  o número total de componentes. A combinação das proporções é caracterizada por um tratamento ou ponto experimental, sujeito à restrição da soma unitária  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$  (CORNELL, 2002).

A análise dos pontos experimentais requer modelos estatísticos que sejam adequados para representar a relação entre os componentes da mistura e a resposta de interesse (CORNELL, 2002). Um dos primeiros e principais modelos utilizados é o dos polinômios canônicos introduzidos por Scheffé na década de 50 (SCHEFFÉ, 1958), que reparametriza os modelos de regressão usuais para incorporar a restrição unitária.

As principais vantagens do modelo de Scheffé é a sua simplicidade e facilidade de interpretação. Seu modelo linear assume que a resposta é uma função linear das proporções dos componentes. Os coeficientes do modelo fornecem informações diretas sobre os efeitos lineares dos componentes na resposta, facilitando a análise e a tomada de decisões (PIEPEL, 2006). No entanto, o modelo de Scheffé também tem suas limitações, pois na prática, nem sempre esta relação será linear.

Ao longo dos anos, diversos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de aprimorar a modelagem de experimentos de misturas, por meio de reparametrizações e extensões dos modelos clássicos propostos por Scheffé.

Cornell (2011) exhibe uma revisão completa da evolução dos modelos de experimentos de mistura até 2011. Algumas das abordagens incluem a classe de modelos polinômios de Cox (COX, 1971); a reparametrização quadrática do modelo de Scheffé, conhecida como modelo de Kronecker (DRAPER; PUKELSHEIM, 1998); o modelo de variável de folga para relaxar o efeito da multicolinearidade nos delineamentos (CORNELL, 2000); a geração de modelos de Mistura Quadrática parcial opcional ao polinômio quadrático de Scheffé (PIEPEL; SZY-

CHOWSKI; LOEPPKY , 2002); o modelo de mistura linear de declividade de componentes (PIEPEL, 2007). Após 2011 podemos citar a classe de modelos generalizados proposta por Brown et al. (2015) e o modelo de regressão Simplex aumentado (RODRIGUES et al., 2022).

Estabelecido o modelo, torna-se viável estimar os efeitos direcionais de cada componente na resposta do experimento, o que permite identificar os componentes mais relevantes e compreender suas influências (VINING; CORNELL; MYERS, 1993). Para esta investigação adotaremos a direção de Cox (COX, 1971; PIPEL, 2006).

Em se tratando da interpretação gráfica desses efeitos direcionais, verifica-se que o ajuste do modelo linear de Scheffé reproduz perfis lineares dos componentes (VINING; CORNELL; MYERS, 1993). Todavia, dada hipótese de que a especificação das proporções poderá estar sujeita a erros de medições, torna-se coerente assumir que os efeitos estejam submetidos a oscilações aleatórias. A presença de perturbações pode tornar esse estudo do efeito direcional mais desafiador, pois as variações imprevisíveis podem obscurecer ou distorcer os verdadeiros efeitos dos componentes.

Neste contexto, este trabalho propõe uma nova parametrização para o modelo de Scheffé por meio de polinômios ortogonais de Hermite, incorporando um termo de perturbação. Dessa forma, adotando o modelo proposto, o gráfico trace-plot dos efeitos direcionais do componentes apresentará perfis com comportamento estacionário em torno de uma média, em contraste com os perfis perfeitamente lineares dos componentes encontrados ajustando o modelo linear de Scheffé.

Com esta nova abordagem, é possível agregar informações à interpretabilidade do gráfico trace-plot no estudo de efeitos direcionais. Essa metodologia auxilia na compreensão mais detalhada do comportamento das misturas e possibilita análises mais complexas em experimentos de mistura.

## 2 METODOLOGIA

Em consonância com os objetivos propostos, a metodologia utilizada para obtenção do termo de perturbação no modelo linear de Scheffé, sua validação e utilização no estudo dos efeitos direcionais é descrita nas seções seguintes.

### 2.1 Construção da nova parametrização utilizando polinômios ortogonais de Hermite em delineamentos de mistura com q-componentes.

Um polinômio de Hermite  $H_n(x)$  de grau  $n$ , onde  $n \in \mathbb{N}$ , pode ser obtido utilizando a fórmula de Rodrigues apresentada em (2.1), conforme especificado em Khuri (2003).

$$H_n(x) = (-1)^n e^{\frac{x^2}{2}} \frac{d^n \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right)}{dx^n}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

Nessa representação, os polinômios de grau 0, 1 e 2 são expressos como  $H_0 = 1$ ,  $H_1 = x$  e  $H_2 = x^2 - 1$ , respectivamente. Esses polinômios são essenciais para a formulação da proposta de parametrização expressa por (2.2).

$$\begin{aligned} y &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^q \alpha_i H_1(x_i) + \beta \prod_{i=1}^q H_2(x_i) + \varepsilon \\ &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^q \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1) + \varepsilon \end{aligned} \quad (2.2)$$

sendo,  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ .

O modelo expresso por (2.2) não incorpora a restrição usual de mistura, o que o torna inapropriado para a condução de experimentos envolvendo misturas. No entanto, essa limitação pode ser superada por meio da decomposição do produto notável da soma pela diferença, oferecendo uma abordagem para a aplicação da mencionada restrição em polinômios de grau 1. Dessa forma, é possível incorporar a restrição de mistura  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ , ou de maneira equivalente,

$x_i = 1 - \sum_{j=1, j \neq i}^q x_j$ , ao modelo proposto em (2.2), como descrito a seguir:

$$x_i - 1 = 1 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j - 1 = - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \quad (2.3)$$

e

$$x_i + 1 = 1 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j + 1 = 2 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \quad (2.4)$$

Substituindo as igualdades (2.3) e (2.4) no modelo dado em (2.2) obtemos:

$$\begin{aligned} y &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^q \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1) + \varepsilon \\ &= \sum_{i=1}^q x_i \alpha_0 + \sum_{i=1}^q \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^q (x_i - 1)(x_i + 1) + \varepsilon \\ &= \sum_{i=1}^q (\alpha_0 + \alpha_i) x_i + \beta \prod_{i=1}^q \left( - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \right) \left( 2 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \right) + \varepsilon \\ &= \sum_{i=1}^q \alpha_i^* x_i + \beta \prod_{i=1}^q \left[ \left( \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \right)^2 + 2x_i - 2 \right] + \varepsilon. \end{aligned} \quad (2.5)$$

O modelo da expressão (2.5) é adequado para experimentos de mistura.

Uma abordagem adicional para imposição da restrição de mistura no modelo proposto por (2.2) consiste em iniciar o processo com o desenvolvimento do produtório  $\prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1)$  e, em seguida, aplicar a restrição de mistura nos monômios resultantes desse desenvolvimento.

Independentemente do procedimento adotado para a imposição da restrição de mistura, o modelo proposto em (2.2) será reparametrizado para a formulação estabelecida em (2.6):

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \beta_u u + \varepsilon, \quad (2.6)$$

sendo  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ .

A expressão (2.6) engloba uma família de modelos de misturas com uma termo de perturbação  $u$ . Denominamos a família em questão, por família de modelos de Hermite, devido à sua construção com base nos polinômios ortogonais de Hermite. Os modelos de Hermite também podem ser entendidos como uma família de parametrizações do polinômio canônico de Scheffé de primeira ordem, acrescido de uma covariável  $u$ , com a capacidade de perturbar os efeitos direcionais das misturas em análise.

É notável enfatizar que a covariável  $u$  corresponde a um termo adicional, constituído como um fator multiplicativo. Sua construção foi instigada pela abordagem do produtório do modelo Múltiplo Scheffé para experimentos envolvendo misturas de misturas, conforme analisado por Kang et al. (2011).

## 2.2 Cenários de simulação e especificação dos valores paramétricos utilizados na validação da parametrização de Hermite considerando $q = 3$ componentes.

Para a validação dos modelos de Hermite adotou-se 1.000 realizações Monte Carlo, simuladas no Software R, considerando todos os cenários definidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Cenários para validação da nova parametrização em função do tamanho amostral ( $n$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) utilizados na simulação Monte Carlo.

Tamanho amostral ( $n$ )	Coeficiente de determinação ( $R^2$ )
20	0.30
	0.70
	0.90
50	0.30
	0.70
	0.90

Fonte: Os autores (2023).

O coeficiente de determinação  $R^2$  presente na Tabela 2.1 é uma medida entre 0 e 1 que avalia a qualidade do ajuste do modelo. Basicamente, esse coeficiente indica quanto o modelo foi capaz de explicar os dados coletados. Quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste aos dados do modelo proposto.

Para cada situação descrita na Tabela 2.1, considerou-se os valores paramétricos do modelo de Scheffé dado por (2.7) e o modelo de Hermite expresso por (2.8).

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \varepsilon, \quad (2.7)$$

sendo  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ .

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \beta_u u + \varepsilon, \quad (2.8)$$

sendo  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma_u^2)$  e  $\sigma_u^2 = \frac{(\sum_{i=1}^n \hat{y}_i - \bar{y})^2 \times (1 - R^2)}{R^2}$ .

Em ambos os modelos, os valores paramétricos assumidos para os coeficientes foram fixados em  $\beta_1 = 1.5$ ,  $\beta_2 = 0.5$  e  $\beta_3 = 0.6$ . Em se tratando dos valores paramétricos assumidos para o coeficiente referente a  $\beta_u$ , dado o propósito de verificar a contribuição do parâmetro do modelo de Hermite, definiu-se os valores  $\beta_u = 0.07$  (baixo),  $\beta_u = \text{média}(\beta_1, \beta_2, \beta_3) = 0.866$  (médio) e  $\beta_u = \text{máximo} \{\beta_1, \beta_2, \beta_3\} = 1.5$  (alto).

Em função do desenvolvimento desta teoria, a validação do modelo de Hermite em (2.8) em comparação ao modelo de Scheffé apresentado em (2.7), foi feita inicialmente pela expressão da acurácia (2.9). Avaliada por meio do viés relativo das estimativas dos parâmetros do modelo  $\beta_i$ , ( $i = 1, 2, 3$ ), obtidas como médias das distribuições empíricas dos parâmetros, geradas em 1.000 realizações Monte Carlo em comparação aos valores paramétricos fixados no modelo.

$$\text{bias} = \left| \frac{\hat{\beta}_i - \beta_i}{\beta_i} \right|. \quad (2.9)$$

Em se tratando da precisão, utilizou-se a raiz quadrada do erro médio de predição (RQMP) em (2.10).

$$\text{RQMEP} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}. \quad (2.10)$$

### 2.3 Critérios para construção do gráfico trace-plot e das estimativas dos efeitos direcionais.

Após a validação da família de modelos proposta, considerou-se a direção de Cox para obtenção das estimativas dos efeitos direcionais do  $i$ -ésimo componente ( $i = 1, 2, 3$ ). O estudo foi realizado variando-se as proporções das componentes ao longo de eixos direcionais construídos dentro do simplex.

Para cada componente  $i$  podemos definir um eixo direcional ao projetar uma linha imaginária ligando uma mistura de referência  $s = (s_1, \dots, s_q)$  ao vértice  $x_i = 1$ , com  $i = 1, \dots, q$ . Sendo válida como mistura de referência qualquer ponto contido no simplex.

Neste estudo, consideramos duas misturas de referência distintas, a primeira caracterizada por  $s_1 = (0.1, 0.2, 0.7)$ , foi tomada próximo ao vértice  $x_1$ . A segunda mistura,  $s_2$  definida como o centroide, as coordenadas foram obtidas como média dos experimentos simulados em 1000 realizações Monte Carlo.

A medição do efeito do  $i$ -ésimo componente foi realizado variando-se uma quantidade  $\Delta_i = 0.2$  na proporção do componente  $i$  da mistura de referência ao longo do eixo direcional  $i$ . Com essa variação, a nova proporção do componente  $i$  se tornou  $x_i = s_i + \Delta_i$ . Os valores das proporções de cada um dos outros  $q - 1$  componentes restantes foram calculadas usando a expressão por  $x_j = \frac{s_j(1-s_i-\Delta_i)}{1-s_i}$  para  $j = 1, 2, \dots, q$  e  $j \neq i$ .

Definidos todos os pontos experimentais sobre os eixos direcionais, o ajuste dos modelos foi realizado na melhor situação avaliada como cenário,  $n = 50$  e  $R^2 = 0.90$ . Para a realização de todo o procedimento foram construídas funções no software estatístico R (Core Team, 2020) para obtenção dos resultados e geração dos gráficos através do pacote ggplot 2.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dado o procedimento metodológico, os resultados obtidos são expostos em quatro seções: 3.1– Desenvolvimento da família de modelos de Hermite para uma mistura com  $q = 3$  componentes; 3.2- Viés e acurácia da parametrização de Hermite; 3.3 – Construção dos gráficos trace-plot para o estudo dos efeitos direcionais e 3.4- Aplicação.

#### 3.1 Desenvolvimento da família de modelos de Hermite para uma mistura com $q=3$ componentes.

A incorporação da restrição de mistura no modelo proposto em (2.2), quando  $q = 3$ , será executada por meio de dois procedimentos. A parametrização mediante ao procedimento 1 pode ser realizado substituindo-se  $q = 3$  no modelo fornecido na expressão (2.5):

$$\begin{aligned}
 y &= \sum_{i=1}^q \alpha_i^* x_i + \beta \prod_{i=1}^q \left[ \left( \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \right)^2 + 2x_i - 2 \right] + \varepsilon \\
 &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i^* x_i + \beta \prod_{i=1}^3 \left[ \left( \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j \right)^2 + 2x_i - 2 \right] + \varepsilon \\
 &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i^* x_i + \beta [2x_1 - 2 + (x_2 + x_3)^2] \times [2x_2 - 2 + (x_1 + x_3)^2] \times \\
 &\quad [2x_3 - 2 + (x_1 + x_2)^2] + \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

O modelo obtido em (3.1) pode ser escrito na forma geral  $y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \beta_u u$ , com  $\beta_i = \alpha_i^*$ ,  $\beta_u = \beta$  e  $u = [2x_1 - 2 + (x_2 + x_3)^2] \times [2x_2 - 2 + (x_1 + x_3)^2] \times [2x_3 - 2 + (x_1 + x_2)^2]$ .

Por outro lado, ao optarmos por utilizar o procedimento 2, desenvolvemos o produtório do modelo proposto em (2.2) obtendo o modelo expresso por 3.2.

$$\begin{aligned}
 y &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^3 (x_i^2 - 1) + \varepsilon \\
 &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta (x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 \\
 &\quad + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - 1) + \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

O modelo expresso em (3.2) possui monômios de especificações  $1, x_i, x_i^2, x_i^2 x_j^2$ , e  $x_1^2 x_2^2 x_3^2$  com  $i = 1, 2, 3$ . O uso da restrição de mistura pode ser realizada no efeito do intercepto para um confundimento com o termo linear e sobre os termos quadráticos, sendo:  $x_1^2 = x_1(1 - x_2 - x_3) = x_1 - x_1 x_2 - x_1 x_3$ , analogamente,  $x_2^2 = x_2 - x_1 x_2 - x_2 x_3$  e  $x_3^2 = x_3 - x_1 x_3 - x_2 x_3$ . Os modelos de misturas, introduzindo a restrição em combinações destes monômios, encontram-se descritos na Tabela 3.1.

A parametrização mais simples da Tabela 3.1, em que  $u = x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3$ , foi obtida impondo a restrição de mistura apenas nos monômios  $1$  e  $x_i^2$  do modelo da expressão (3.2). Para tal parametrização, substituímos  $x_1^2, x_2^2$  e  $x_3^2$  por  $x_1 - x_1 x_2 - x_1 x_3, x_2 - x_1 x_2 - x_2 x_3$  e  $x_3 - x_1 x_3 - x_2 x_3$ , respectivamente. Desta forma,  $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3$ , resultando no modelo de parametrização descrita na equação (3.3).

$$\begin{aligned}
y &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta (x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 \\
&\quad + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - 1) + \varepsilon \\
&= 1\alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta (x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 \\
&\quad 1 - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3 - 1) + \varepsilon \\
&= \sum_{i=1}^3 \alpha_0 x_i + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta (x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 \\
&\quad - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3) + \varepsilon \\
&= \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \beta (x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 \\
&\quad - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3) + \varepsilon.
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Para o modelo dado por (3.3) temos  $\beta_u = \beta$  e  $u = x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3$ .

Tabela 3.1 – Diferentes combinações para a composição da covariável  $u$  com a imposição da restrição unitária nos monômios.

Monômios	Interações resultantes do desenvolvimento do modelo de Hermite com aplicação da restrição unitária em diferentes monômios
$1$ e $x_i^2$	$u = x_1^2 x_2^2 x_3^2 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3$
$1$ e $x_i^2 x_j^2$	$u = x_1^2 x_2^2 x_3^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - 3x_1 x_2 x_3 - 3x_1 x_2^2 x_3 - 3x_1^2 x_2 x_3 + 6x_1 x_2 x_3 - x_1^2 x_2^2 x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 + x_1 x_2^2 x_1^2 x_2^2 x_3^2 + x_1 x_2^2 + x_1 x_3^2 + x_2^2 x_3^2 + x_2^2 x_3 - x_1 x_2 - x_1 x_3 - x_2 x_3$
$1$ e $x_1^2 x_2^2 x_3^2$	$u = -x_1 x_2^2 x_3^3 - x_1^2 x_2 x_3^3 + x_1 x_2 x_3^3 - x_1 x_2^3 x_3^2 - 2x_1^2 x_2^2 x_3^2 + 3x_1 x_2^2 x_3^2 - x_1^3 x_2 x_3^2 - 2x_1 x_2 x_3^2 - x_1^2 x_2^3 x_3 + x_1 x_2^3 x_3 - x_1^3 x_2^2 x_3 + 3x_1^2 x_2^2 x_3 - 2x_1 x_2^2 x_3 + x_1 x_2 x_3 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$
$1, x_i^2$ e $x_i^2 x_j^2$	$u = x_1^2 x_2^2 x_3^2 - 3x_1 x_2 x_3 + 6x_1 x_2 x_3 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 + x_1 x_2^2 + x_1 x_3^2 + x_2^2 x_3^2 + x_2^2 x_3 - 3x_1 x_2 - 3x_1 x_3 - 3x_2 x_3$
$1, x_i^2$ e $x_1^2 x_2^2 x_3^2$	$u = -x_1 x_2^2 x_3^3 - x_1^2 x_2 x_3^3 + x_1 x_2 x_3^3 - x_1 x_2^3 x_3^2 - 2x_1^2 x_2^2 x_3^2 + 3x_1 x_2^2 x_3^2 + 3x_1^2 x_2 x_3^2 - 2x_1 x_2 x_3^2 - x_1^2 x_2^3 x_3 + x_1 x_2^3 x_3 - x_1^3 x_2^2 x_3 + 3x_1^2 x_2^2 x_3 - 2x_1 x_2^2 x_3 + x_1 x_2 x_3 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 + x_1 x_2^2 + x_1 x_3^2 + x_2^2 x_3^2 + x_2^2 x_3 - 3x_1 x_2 - 3x_1 x_3 - 3x_2 x_3$
$1, x_i^2 x_j^2, e x_1^2 x_2^2 x_3^2$	$u = -x_1 x_2^2 x_3^3 - x_1^2 x_2 x_3^3 + x_1 x_2 x_3^3 - x_1 x_2^3 x_3^2 - 2x_1^2 x_2^2 x_3^2 + 3x_1 x_2^2 x_3^2 + 3x_1^2 x_2 x_3^2 - 2x_1 x_2 x_3^2 - x_1^2 x_2^3 x_3 + x_1 x_2^3 x_3 - x_1^3 x_2^2 x_3 + 3x_1^2 x_2^2 x_3 - 2x_1 x_2^2 x_3 + x_1 x_2 x_3 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 + x_1 x_2^2 + x_1 x_3^2 + x_2^2 x_3^2 + x_2^2 x_3 - x_1 x_2 - x_1 x_3 - x_2 x_3$
$1, x_i^2, x_j^2 x_k^2$ e $x_1^2 x_2^2 x_3^2$	$u = -x_1 x_2^2 x_3^3 - x_1^2 x_2 x_3^3 + x_1 x_2 x_3^3 - x_1 x_2^3 x_3^2 - 2x_1^2 x_2^2 x_3^2 + 3x_1 x_2^2 x_3^2 + 3x_1^2 x_2 x_3^2 - 2x_1 x_2 x_3^2 - x_1^2 x_2^3 x_3 + x_1 x_2^3 x_3 - x_1^3 x_2^2 x_3 + 3x_1^2 x_2^2 x_3 - 2x_1 x_2^2 x_3 + x_1 x_2 x_3 - x_1^2 x_2^2 - x_1^2 x_3^2 - x_2^2 x_3^2 + x_1 x_2^2 + x_1 x_3^2 + x_2^2 x_3^2 + x_2^2 x_3 - x_1 x_2 - x_1 x_3 - x_2 x_3$

Fonte: Os autores (2023).

Nesse contexto, independentemente da escolha do procedimento 1 ou 2, a imposição da restrição de mistura no modelo proposto em (2.2), resultará em um modelo ajustado  $E(y) = \sum_{i=1}^3 \hat{\beta}_i x_i + \hat{\beta}_u u$ . Desta forma, enunciamos o modelo da expressão (2.8) como uma família de

modelos, deixando a critério do pesquisador a escolha de uma das sugestões apresentadas nesta seção.

### 3.2 Viés e acurácia da parametrização de Hermite.

Ao proceder com o ajuste dos dados simulados nos modelos propostos, foi constatado que os oito modelos conduziram a previsões idênticas para a variável de resposta. A congruência entre esses resultados pode ser esclarecida pela origem comum desses modelos a partir do modelo geral proposto na equação (2.2), além do fato de que os dados simulados já obedecem à restrição usual de mistura.

Consequentemente, para viabilizar a validação da metodologia proposta e realizar uma comparação de eficácia entre os modelos de Hermite e o modelo de Scheffé, foi decidido adotar apenas a forma mais simples de parametrização do modelo de Hermite presente na Tabela 3.1, expresso pela equação (3.3). Os resultados da acurácia e precisão para o referido modelo e o de Scheffé, encontram-se descritos na Tabela 3.2.

Os dados apresentados na Tabela 3.2 revelaram que em uma situação na qual a estimativa do coeficiente  $\beta_u$  possui uma baixa influência nas previsões do modelo, indicada pelo valor paramétrico  $\beta_u = 0.07$ , os modelos de Scheffé e Hermite demonstraram precisão semelhante. As discrepâncias nas casas decimais surgiram devido às flutuações no erro de Monte Carlo. Com o aumento do valor paramétrico, refletindo uma contribuição mais significativa nas previsões do modelo, a precisão do modelo de Hermite foi aprimorada em comparação com o modelo de Scheffé.

Em relação a acurácia, percebeu-se que em todas as situações, os vieses das estimativas dos parâmetros do modelo de Hermite foram inferiores a 0.2, com exceção do parâmetro  $\beta_u = 0.07$  nos casos configurados pela baixa e média qualidade de ajuste, isto é,  $R^2 = 0.30$  e  $R^2 = 0.70$ .

Analisando os vieses médios obtidos, nota-se que ao aumentarmos o peso do parâmetro  $\beta_u$  para 1.5, os valores do viés médio dos parâmetros do modelo Hermite são muito menores que os obtidos para as de Scheffé. Todavia, tais resultados são sensíveis a qualidade de ajuste do modelo e tamanho amostral. Ademais, fixando o  $\beta_u$ , há um aumento no viés médio à medida que diminuimos o  $R^2$ .

Tabela 3.2 – Estimativas do viés e erro quadrático médio de predição (RQMEP) em diferentes tamanhos amostrais classificados pelo coeficiente de determinação para os modelos Scheffé, e Hermite com influência baixa, média e alta da covariável definida como combinação linear das interações.

$R^2$	Modelo	RQMEP	Viés			
			$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_u$
Tamanho amostral ( $n = 50$ )						
0.90	Hermite: $\beta_u=0.07$	0.2951	0.0100	0.0103	0.0123	0.1865
	Hermite: $\beta_u=0.866$	0.2085	0.0003	0.0135	0.0016	0.0090
	Hermite: $\beta_u=1.5$	0.1003	0.0007	0.0039	0.0058	0.0036
	Scheffé	0.2984	0.0298	0.0681	0.0618	
0.70	Hermite: $\beta_u=0.07$	0.5689	0.0075	0.0998	0.0725	0.8130
	Hermite: $\beta_u=0.866$	0.3960	0.0317	0.0009	0.0235	0.0428
	Hermite: $\beta_u=1.5$	0.1480	0.0005	0.0100	0.0079	0.0042
	Scheffé	0.5754	0.0132	0.1117	0.0835	
0.30	Hermite: $\beta_u=0.07$	1.3201	0.0424	0.1486	0.0017	1.1056
	Hermite: $\beta_u=0.866$	0.9053	0.0411	0.0572	0.0063	0.0071
	Hermite: $\beta_u=1.5$	0.3099	0.0045	0.0199	0.0128	0.0066
	Scheffé	1.3337	0.0160	0.0232	0.1032	
Tamanho amostral ( $n = 20$ )						
0.90	Hermite: $\beta_u=0.07$	0.2646	0.0130	0.0138	0.0029	0.03786
	Hermite: $\beta_u=0.866$	0.1948	0.01364	0.0262	0.03156	0.03146
	Hermite: $\beta_u=1.5$	0.0961	0.0071	0.0034	0.0010	0.0035
	Scheffé	0.2736	0.0327	0.0831	0.0575	
0.70	Hermite: $\beta_u=0.07$	0.5194	0.0285	0.0423	0.0307	0.5554
	Hermite: $\beta_u=0.866$	0.3666	0.0211	0.0111	0.0287	0.0180
	Hermite: $\beta_u=1.5$	0.1428	0.0155	0.0162	0.0284	0.0202
	Scheffé	0.5364	0.0414	0.0734	0.0046	
0.30	Hermite: $\beta_u=0.07$	1.2744	0.0057	0.0852	0.0844	1.1112
	Hermite: $\beta_u=0.866$	0.9178	0.0270	0.0334	0.0239	0.0710
	Hermite: $\beta_u=1.5$	0.4791	0.0077	0.1177	0.0407	0.0453
	Scheffé	1.3179	0.0374	0.0903	0.0627	

Fonte: Os autores (2023).

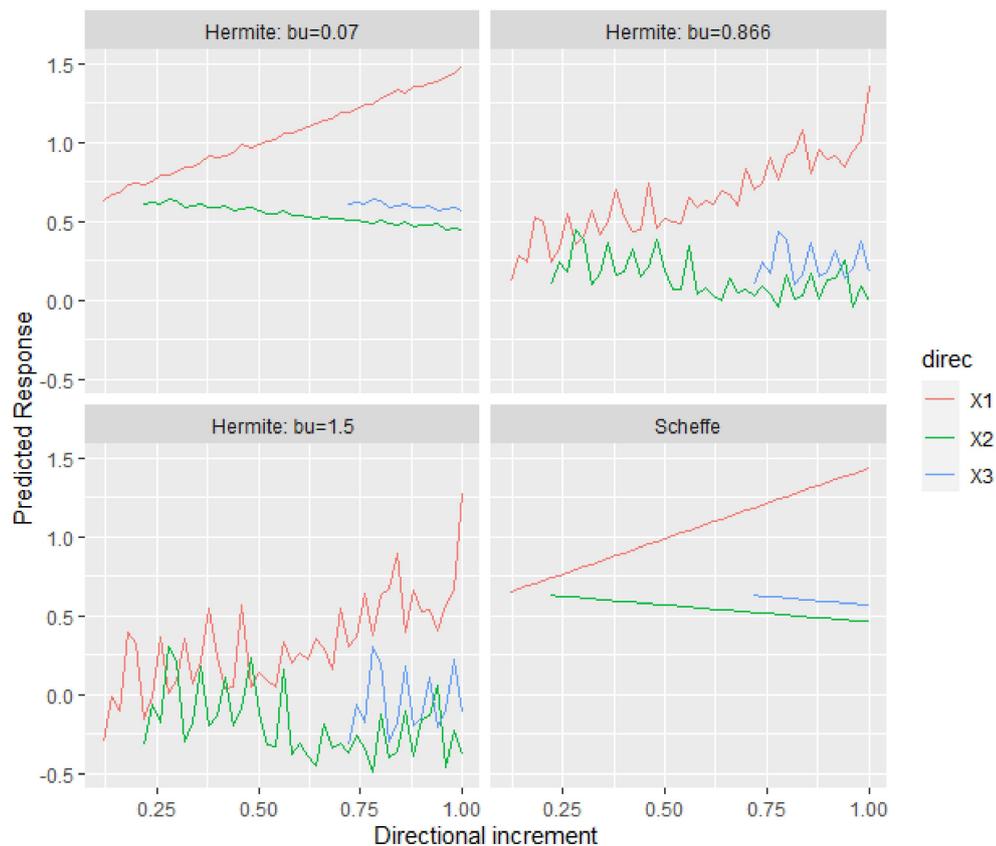
Contudo, em todos os cenários analisados, os resultados dos vieses médios e RQMEP sofreram uma redução à medida que o valor paramétrico foi aumentado. Portanto, há evidências para afirmar que adicionando uma covariável ao modelo de Scheffé, dada a parametrização por meio do modelo de Hermite, o modelo resultante tornou mais preciso e acurado à medida que aumentamos o peso do parâmetro  $\beta_u$ .

### 3.3 Construção dos gráficos trace-plot para o estudo dos efeitos direcionais.

Para a construção dos gráficos adotamos o modelo de Hermite expresso em (2.8), com inclusão do parâmetro  $\beta_u$  dado pela expressão (3.3), e o modelo de Scheffé dado por (2.7).

A análise dos efeitos direcionais de Cox foi realizada pela construção dos gráficos trace-plot. As respostas previstas foram plotadas para as misturas definidas em cada um dos três raios direcionais. No eixo da abcissa, encontram-se os valores da coordenada  $x_i$  ao fixarmos o raio direcional,  $i = 1, 2, 3$ . Para cada modelo, seguindo este procedimento, os gráficos são ilustrados nas Figuras 3.1 e 3.2.

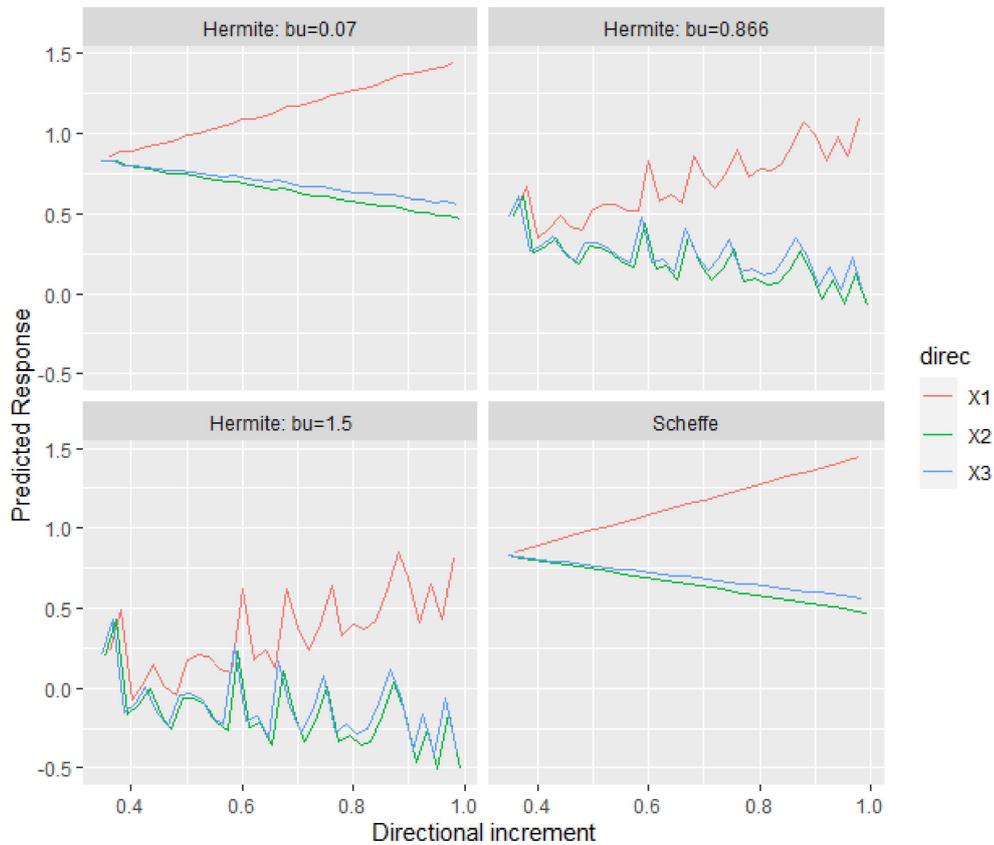
Figura 3.1 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais  $x_1, x_2$  e  $x_3$  tomando como referência a mistura  $s_1 = (0.1, 0.2, 0.7)$ .



Fonte: Os autores (2023).

Os resultados ilustrados nas figuras 3.1 e 3.2 apontam que o perfil linear das três retas, ao ajustarmos o modelo de Scheffé, é mais sensível às mudanças feitas na proporção da componente  $x_1$ , uma vez que a maior inclinação ocorreu nesse eixo direcional, independentemente da mistura de referência adotada. Esse comportamento é justificado pelo fato de atribuirmos um maior peso no parâmetro  $\beta_1$ . Como os pesos dos parâmetros  $\beta_2$  e  $\beta_3$  foram próximos, o comportamento do traço ao longo dos dois eixos direcionais foi bem semelhante.

Figura 3.2 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  tomando como referência a mistura definida como o centroide.



Fonte: Os autores (2023).

Os traços dos modelos de Hermite evidenciaram um comportamento estacionário em torno do traço de Scheffé, com oscilações provocadas pela covariável de perturbação  $u$ , independente do peso adotado para o parâmetro  $\beta_u$ . É evidente que quanto maior o peso atribuído a  $\beta_u$ , maior é a oscilação do traço. Sendo o traço gerado pelo modelo de Hermite com  $\beta_u = 0.07$  bastante semelhante ao de Scheffé, independentemente da mistura de referência.

### 3.4 Aplicação.

Considere o exemplo apresentado em Cornell (2002) onde sucos concentrados de melancia ( $x_1$ ), abacaxi ( $x_2$ ) e laranja ( $x_3$ ) foram usados como ingredientes primários de um ponche de frutas. Dez misturas dos concentrados dos três sucos foram avaliadas quanto à aceitação geral por meio de análise sensorial com três repetições. Os ponches foram pontuados em uma escala de 1 (muito ruim) a 9 (muito bom). As proporções dos ingredientes, as pontuações e suas médias estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificações gerais de aceitação do ponche de frutas.

Amostra	Melancia $x_1$	Abacaxi $x_2$	Laranja $x_3$	Pontuação $Y$	Média das pontuações $\hat{Y}$
1	1.00	0.00	0.00	4.3, 4.7, 4.8	4.60
2	0.65	0.35	0.00	6.3, 5.8, 6.1	6.07
3	0.30	0.70	0.00	6.5, 6.2, 6.3	6.33
4	0.30	0.35	0.35	6.2, 6.2, 6.1	6.17
5	0.30	0.00	0.70	6.9, 7.0, 7.4	7.10
6	0.65	0.00	0.35	6.1, 6.5, 5.9	6.17
7	0.54	0.23	0.23	6.0, 5.8, 6.4	6.07
8	0.80	0.10	0.10	5.4, 5.8, 6.6	5.93
9	0.40	0.40	0.20	5.7, 5.0, 5.6	5.43
10	0.40	0.20	0.40	5.2, 6.4, 6.4	6.00

Fonte: Cornell (2002).

Considerando os experimentos descritos na Tabela 3.3, os modelos ajustados foram os de Scheffé e Hermite. A Tabela 3.4 apresenta algumas estatísticas para nos auxiliar na avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos aplicados.

Tabela 3.4 – Estatísticas para o ajuste dos modelos no experimento de ponches de sucos.

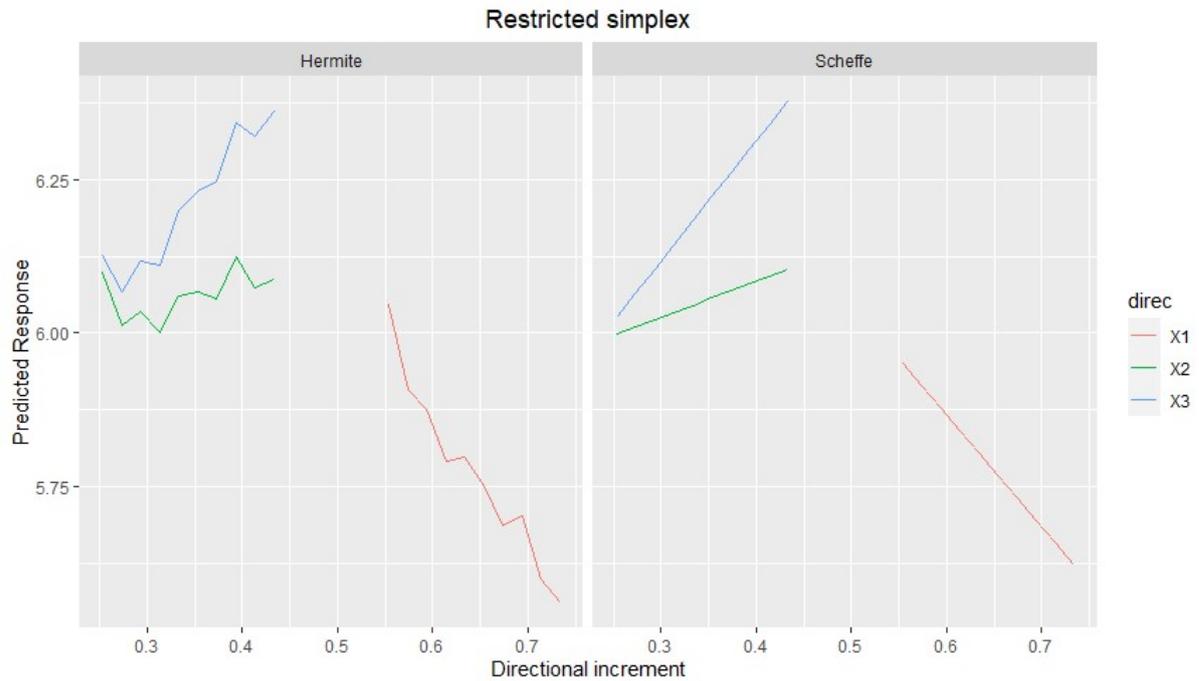
Parâmetros (p-valor)				$R^2$ ajustado
$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_u$	
Modelo de Scheffé				
5.1358 ( $1.47e^{-6}$ )	6.4352 ( $9.40e^{-6}$ )	7.4896 ( $3.39e^{-6}$ )	-	0.9937
Modelo de Hermite				
5.1721 ( $2.29e^{-05}$ )	6.6043 (0.001925)	7.6588 (0.000896)	0.1969 (0.882769)	0.9927

Fonte: Os autores (2023).

Os resultados descritos na Tabela 3.4 evidenciam que no modelo de Scheffé todos os parâmetros foram significativos e no do modelo de Hermite a contribuição do parâmetro de perturbação,  $\beta_u$ , não foi significativa. Entretanto, a parametrização proposta, incorporando-se polinômios de Hermite, resultou em um valor do  $R^2$  compatível com o modelo de Scheffé, com alto poder de predição.

A elevada qualidade de ajuste dos modelos justifica a construção dos gráficos trace-plot (Figuras 3) assumindo os efeitos direcionais de Cox. Os gráficos foram gerados para as misturas definidas em cada um dos três eixos direcionais tomando como mistura de referência o centróide  $s = (0.534, 0.233, 0.233)$ , calculado pela média das coordenadas dos pontos experimentais.

Figura 3.3 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais  $x_1, x_2$  e  $x_3$  do experimento de ponches de sucos.



Fonte: Os autores (2023).

Ao analisar a figura 3.3, podemos notar que os padrões dos traços gerados ajustando o modelo de Hermite revelaram um comportamento estacionário em torno do traço de Scheffé. Observa-se também pequenas oscilações que são ocasionadas pelo termo de perturbação  $u$ . A proximidade entre esses padrões de traços pode ser explicada pelo fato de que a contribuição do parâmetro  $\beta_u$  foi baixa, com um valor de 0.1969, o que representa uma influência significativamente menor em comparação com os outros parâmetros. Este resultado está em concordância com as obtidas por meio da simulação Monte Carlo.

## 4 CONCLUSÕES

O termo de perturbação  $u$  do modelo de Hermite, proporcionou a visualização das oscilações aleatórias provocadas por imprecisões das medições dos dados. As variações na magnitude do peso atribuído ao parâmetro  $\beta_u$  nos modelos ajustados aos dados tiveram um impacto direto nas amplitudes das oscilações presentes nos gráficos estudados. Quanto mais pronunciadas forem essas oscilações, maiores serão as indicações de potenciais erros.

Deste modo, a utilização do modelo de Hermite possibilita que os pesquisadores estabeleçam uma faixa de valores na qual os efeitos direcionais manifestam seu comportamento. Dentro dessa faixa, a avaliação visual das amplitudes das oscilações pode ser empregada como uma abordagem qualitativa eficaz para identificar possíveis erros nas medições dos dados. Consequentemente, o método proposto enriqueceu a análise dos efeitos direcionais, concedendo aos pesquisadores a capacidade de realizar uma avaliação qualitativa da confiabilidade de seus dados.

## REFERÊNCIAS

- BROWN, L.; DONEV, Alexander N.; BISSETT, A. C. General blending models for data from mixture experiments. **Technometrics**, v. 57, n. 4, p. 449-456, 2015.
- CIRILLO, M. A. Otimização na experimentação: aplicações nas engenharias e ciências agrárias. Lavras: **UFLA**, 2015.
- CHEN, W. S.; ZHU, W. Y.; HU, C. J. A new mixture model with three or four components and their quasi D-optimality. **Northern Illinois University, DeKalb, IL**, 1985.
- CORNELL, John A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. John Wiley & Sons, 2002.
- CORNELL, John A. Fitting a slack-variable model to mixture data: some questions raised. **Journal of Quality Technology**, v. 32, n. 2, p. 133-147, 2000.
- CORNELL, John A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. John Wiley & Sons, 2011.
- COX, D. R. A note on polynomial response functions for mixtures. **Biometrika**, v. 58, n. 1, p. 155-159, 1971.
- DRAPER, Norman R.; ST. JOHN, Ralph C. A mixtures model with inverse terms. **Technometrics**, v. 19, n. 1, p. 37-46, 1977a.
- DRAPER, Norman R.; ST. JOHN, Ralph C. Designs in three and four components for mixtures models with inverse terms. **Technometrics**, v. 19, n. 2, p. 117-130, 1977b.
- DRAPER, Norman R.; PUKELSHEIM, Friedrich. Mixture models based on homogeneous polynomials. **Journal of statistical planning and inference**, v. 71, n. 1-2, p. 303-311, 1998.
- GORMAN, J. W.; HINMAN, J. E. Simplex lattice designs for multicomponent systems. **Technometrics**, v. 4, n. 4, p. 463-487, 1962.
- KHURI, A. I. **Advanced Calculus with Applications in Statistics**. 2. ed. :Hoboken, NJ: **Wiley Interscience**, 2003.
- PIEPEL, Greg F. A component slope linear model for mixture experiments. **Quality Technology & Quantitative Management**, v. 4, n. 3, p. 331-343, 2007.
- PIEPEL, Greg F.; SZYCHOWSKI, Jeff M.; LOEPPKY, Jason L. Augmenting Scheffé linear mixture models with squared and/or crossproduct terms. **Journal of Quality Technology**, v. 34, n. 3, p. 297-314, 2002.
- SCHEFFÉ, Henry. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 20, n. 2, p. 344-360, 1958.

STANFILL, Bryan A. et al. Nonlinear logistic regression mixture experiment modeling for binary data using dimensionally reduced components. **Quality and Reliability Engineering International**, v. 36, n. 1, p. 33-49, 2020.

VINING, G. Geoffrey; CORNELL, John A.; MYERS, Raymond H. A graphical approach for evaluating mixture designs. **Journal of the Royal Statistical Society Series C: Applied Statistics**, v. 42, n. 1, p. 127-138, 199

## **ARTIGO 2**

### **PROPOSTA DE UMA CORREÇÃO DE HERMITE EM MODELOS DE MISTURA: UMA ABORDAGEM COMPARATIVA AO MODELO DE SCHEFFÉ NO ESTUDO DE CASO DE AVALIAÇÃO SENSORIAL DE BLENDS DE CAFÉS**

**Artigo redigido conforme normas da Universidade Federal de Lavras**

## RESUMO

Em experimentos de misturas, é comum adotarmos os modelos de Scheffé ou de Kronecker na modelagem estatística. Em relação às técnicas gráficas, utiliza-se o gráfico trace-plot com o propósito de inferir o efeito direcional nos componentes em relação à variável resposta. Em experimentos que envolvem blends de cafés, é notável que fatores externos, como a altitude, o tipo de processamento e o grau de torrefação, podem influenciar diretamente a relação funcional dos dados com a variável resposta, causando oscilações aleatórias. Ao realizarmos um estudo dos efeitos direcionais por meio do gráfico trace-plot, adotando-se o modelo linear de Scheffé ou o quadrático de Kronecker, as oscilações aleatórias são desconsideradas. O objetivo deste estudo é propor um aprimoramento do procedimento utilizado na construção do gráfico de trace-plot, utilizando polinômios de Hermite, no estudo de caso de avaliação sensorial de blends de cafés. Este procedimento se baseia em uma nova parametrização denominada "modelo de Hermite" e inclui correções na matriz de delineamento associada a esse modelo. Salientamos que ao ajustar-se o modelo de Hermite, a matriz de delineamento perde a propriedade de que a soma das linhas seja igual a um, justificando assim a necessidade de correção. Concluiu-se que o gráfico trace-plot gerado pelo modelo de Hermite proporcionou uma interpretação mais precisa dos efeitos direcionais nos componentes em comparação ao modelo de Scheffé. Além disso, as correções foram capazes de preservar o modelo linear de Scheffé, sem comprometer as informações adicionais presentes no modelo de Hermite.

**Palavras-chave:** Blends de cafés. Modelo de Hermite. Correção de Hermite. Modelo de Scheffé. Efeitos direcionais. Trace plot.

## ABSTRACT

In experiments involving mixtures, it is common to adopt the Scheffé or Kronecker models in statistical modeling. Concerning graphic techniques, the trace-plot graph is used with the purpose of inferring the directional effect on the components concerning the response variable. In experiments involving coffee blends, it is noteworthy that external factors, such as altitude, type of processing, and degree of roasting, can directly influence the functional relationship of the data with the response variable, causing random oscillations. When conducting a study of directional effects through the trace-plot graph, using the linear Scheffé or quadratic Kronecker model, random oscillations are disregarded. The objective of this study is to propose an enhancement of the procedure used in the construction of the trace-plot graph, using Hermite polynomials, in the case study of sensory evaluation of coffee blends. This procedure is based on a new parameterization called the "Hermite model" and includes corrections to the design matrix associated with this model. It should be noted that by adjusting the Hermite model, the design matrix loses the property that the sum of the rows equals one, justifying the need for correction. It was concluded that the trace-plot graph generated by the Hermite model provided a more accurate interpretation of the directional effects on the components compared to the Scheffé model. Additionally, the corrections were able to preserve the linear Scheffé model without compromising the additional information present in the Hermite model.

**Keywords:** Coffee blends. Hermite Model. Hermite correction. Scheffé model. directional effects. Trace-plot.

## 1 INTRODUÇÃO

Os delineamentos de mistura, mencionados por Cornell (2002), correspondem a uma área da estatística experimental que tem como principal característica a exigência de uma restrição unitária em cada ponto experimental, definida por  $x_i$ , ou seja,  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ . Com essas restrições, os delineamentos de misturas são construídos sobre a região experimental simplex. Cada ponto experimental contido no delineamento simplex forma uma mistura.

A imposição da restrição de misturas cria uma situação propícia para a modelagem de respostas contínuas, com covariáveis, representativa em uma classe de modelos de dados posicionais. Vários modelos de regressão com diferentes parametrizações são propostos para modelar tais experimentos, a mencionar os modelos de mistura de Scheffé e Kronecker (NEPOMUCENA; SILVA; CIRILLO, 2013; BROWN et al., 2015).

Com a definição de um modelo linear, independente da parametrização, um dos resultados mais atrativos é a facilidade em estudar os efeitos direcionais na direção de Cox (COX, 1971; PIEPEL, 2007). Sobre os eixos direcionais de Cox, pretende-se determinar os perfis médios dos componentes. Para tal, parte-se do pressuposto de uma mistura de referência e caminha-se, com pequenas variações sobre os eixos direcionais, com o intuito de inferir o efeito produzido no valor predito do modelo (PIEPEL, 2007).

Em produtos relacionados a cafés, mais especificamente na formulação de blends, fatores externos, tais como altitude, tipo de processamento e grau de torrefação, podem provocar alterações nas características físico-químicas e sensoriais dos blends (KLEINWÄCHTER; SELMAR, 2010; BORÉM et al., 2019; TELES; BEHRENS, 2020; CIRILLO et al., 2017). Torna-se plausível assumir que os gráficos Trace-Plot dos efeitos direcionais dos componentes estejam sujeitos a oscilações aleatórias, tornando a análise sensorial complexa.

Em relação ao grau de torrefação, a interferência na qualidade da bebida, devido às variações de aromas, sabores e à diversidade de compostos químicos, é relatada por Alvarado e Linnemann (2010) e Baqueta et al. (2019). Caso o processo de torrefação não seja feito adequadamente, com o controle das variações de tempo e temperatura, a consequência é a perda de umidade e temperatura interna do grão, afetando diretamente o perfil aromático da bebida, como sugerido por (YANG et al., 2016).

No contexto apresentado, é sugerido que se reexaminem os modelos convencionais, propondo novas parametrizações, de modo que os novos elementos obtidos para a análise dos efeitos direcionais dos componentes possam filtrar as oscilações aleatórias.

Com essa motivação, o propósito deste estudo é utilizar os polinômios ortogonais de Hermite no aprimoramento da modelagem estatística de experimentos de misturas. Esse método visa melhorar o procedimento empregado na criação do gráfico de trace-plot, com ênfase na análise dos efeitos direcionais dos componentes. O desenvolvimento do método proposto foi realizado em duas abordagens.

A primeira abordagem trata da modelagem de misturas e envolve a proposição de uma parametrização para o modelo de Scheffé. Nessa parametrização, fazemos uso do Modelo de Hermite e adicionamos um termo chamado "parâmetro de perturbação," representado por  $\delta$ . A implementação de um parâmetro de perturbação altera a matriz associada à parametrização, resultando na perda da propriedade de que a soma de suas linhas seja igual a um. Portanto, a segunda abordagem concentra-se na proposta de duas correções na matriz de delineamento de mistura.

A primeira abordagem trata da modelagem de misturas e envolve a proposição de uma parametrização para o modelo de Scheffé. Nessa parametrização, fazemos uso do Modelo de Hermite e adicionamos um termo chamado "parâmetro de perturbação," representado por  $u$ . A implementação desse parâmetro de perturbação altera a matriz associada à parametrização, resultando na perda da propriedade de que a soma de suas linhas seja igual a um. Portanto, a segunda abordagem concentra-se na proposta de duas correções na matriz de delineamento de mistura.

## 2 METODOLOGIA

Em consonância com os objetivos propostos, a metodologia utilizada para elaboração do modelo de Hermite e a correção na matriz de delineamento são descritas nas seções seguintes.

### 2.1 Parametrização do modelo de Scheffé via polinômios de Hermite na inclusão de um parâmetro de perturbação ( $\beta_u$ ).

A especificação do modelo de Hermite é dada em (2.1).

$$y = \alpha_0 H_0 + \sum_{i=1}^q \alpha_i H_1(x_i) + \beta \prod_{i=1}^q H_2(x_i) + \varepsilon, \quad (2.1)$$

sendo  $q$  o número de componentes da mistura,  $\alpha_i$  e  $\beta$  os parâmetros do modelo,  $\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$  e  $H_n(x)$  um polinômio ortogonal de Hermite de grau  $n$ . A representação do polinômio de Hermite adotada para o desenvolvimento deste trabalho foi a fórmula recursiva de Rodrigues expressa na equação (2.2), especificada no Livro do Kruri (2003).

$$H_n(x) = (-1)^n e^{\frac{x^2}{2}} \frac{d^n \left( e^{-\frac{x^2}{2}} \right)}{dx^n}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

Nessa representação, os polinômios de grau 0, 1 e 2 são  $H_0 = 1$ ,  $H_1 = x$  e  $H_2 = x^2 - 1$ , respectivamente. Deste modo, a simplificação na escrita do modelo é dada em (2.3)

$$y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^q \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1) + \varepsilon, \quad (2.3)$$

$\varepsilon \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$ . No caso de  $q = 3$ , tem-se a expressão (2.4):

$$\begin{aligned} y &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^3 (x_i^2 - 1) + \varepsilon \\ &= \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i + \beta \prod_{i=1}^3 (x_i - 1)(x_i + 1) + \varepsilon. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Impondo a restrição de mistura,  $\sum_{i=1}^3 x_i = 1$ , sobre os termos  $(x_i - 1)$  e  $(x_i + 1)$  obtemos, respectivamente as expressões (2.5) e (2.6) :

$$x_i - 1 = 1 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j - 1 = - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j \quad (2.5)$$

e

$$x_i + 1 = 1 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j + 1 = 2 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j \quad (2.6)$$

Substituindo as igualdades (2.5) e (2.6) no modelo dado em (2.4) obtemos o modelo (2.7):

$$\begin{aligned} y &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i^* x_i + \beta \prod_{i=1}^3 \left( - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j \right) \left( 2 - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j \right) + \varepsilon \\ &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i^* x_i + \beta \prod_{i=1}^3 \left[ \left( \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^3 x_j \right)^2 + 2x_i - 2 \right] + \varepsilon \\ &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i^* x_i + \beta [2x_1 - 2 + (x_2 + x_3)^2] \times [2x_2 - 2 + (x_1 + x_3)^2] \times \\ &\quad [2x_3 - 2 + (x_1 + x_2)^2] + \varepsilon. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Podemos reescrevendo o modelo (2.7) na forma simplificada (2.8) tomando-se  $\beta_i = \alpha_i^*$ ,  $\beta_u = \beta$  e  $u = [2x_1 - 2 + (x_2 + x_3)^2] \times [2x_2 - 2 + (x_1 + x_3)^2] \times [2x_3 - 2 + (x_1 + x_2)^2]$ .

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \beta_u u + \varepsilon. \quad (2.8)$$

Convém ressaltar, que o desenvolvimento para obtermos o modelo (2.8) pode ser estendido com facilidade para qualquer número de componentes. De modo que, o intercepto  $\alpha_0$  seja

confundido com os termo linear  $\sum_{i=1}^q \alpha_i x_i$  e o termo  $u$  se torne  $u = \prod_{i=1}^q \left[ \left( \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^q x_j \right)^2 + 2x_i - 2 \right]$ .

E neste caso, teremos o modelo de Hermite (2.9) aplicável a qualquer número de componentes.

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \beta_u u + \varepsilon. \quad (2.9)$$

## 2.2 Proposição de duas correções na matriz de delineamento de mistura com inclusão do efeito de perturbação representado por ( $u$ ).

Considere o modelo (2.9) na forma matricial, dado em (2.10)

$$\mathbf{Y} = [\mathbf{X}|\mathbf{U}]\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.10)$$

em que

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad [\mathbf{X}|\mathbf{U}] = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1q} & | & u_1 \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2q} & | & u_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & | & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nq} & | & u_n \end{bmatrix},$$

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_1 & \beta_2 & \dots & \beta_q & \beta_u \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}.$$

A necessidade de impor correções no delineamento de mistura é justificada pelo fato de que matriz aumentada,  $[\mathbf{X}|\mathbf{U}]$ , não contempla a restrição unitária. Logo, propomos duas correções, doravante denominadas por Corrections Hermite Designs (CHDs)

As CHDs permitem corrigir o delineamento de Hermite da forma  $\mathbf{Y} = [\mathbf{X}|\mathbf{U}]\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$  para um delineamento de Scheffé  $\mathbf{Y} = [\mathbf{X}^*]\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$ , usando o fato de  $u = \prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1)$  ser constituído apenas por variáveis que satisfazem a restrição usual de mistura. O desenvolvimento teórico encontra-se no anexo.

## 2.3 Experimento sensorial e preparação dos blends de cafés.

As formulações dos blends (Tabela 1), foram definidas utilizando-se de cafés com diferentes padrões de qualidade, considerando as proporções dos cafés: arábica comercial torrado e moído (CAC), Canéfora (CC) e arábica especial (CAE), sendo esse, representado por um genótipo da cultivar Bourbon Amarelo processado via seca (amostras  $k = 1$  a 9) e cereja descascado (amostras  $k=10$  a 18). Os procedimentos adotados para realização e preparo das amostras foi dado, segundo o protocolo da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA).

Seguindo essas especificações, dois experimentos foram planejados, em que cada amostra correspondeu a um blends definido pelas proporções, conforme descreve a Tabela 1.

Tabela 2.1 – Composição dos blends formados pelos cafés: arábica comercial torrado e moído (CAC), arábica especial (CAE) e Canéfora (CC).

<b>Experimento 1:</b> Bourbon amarelo processado via seca.				<b>Experimento 2:</b> Bourbon amarelo processado via úmida.			
Amostra	CE	CT	CC	Amostra	CE	CT	CC
Codificação no modelo	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Codificação no modelo	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	0.340	0.330	0.330	10	0.500	0.000	0.500
2	0.000	0.000	1.000	11	0.500	0.500	0.000
3	0.340	0.000	0.660	12	0.340	0.000	0.660
4	0.000	1.000	0.000	13	0.340	0.330	0.330
5	0.670	0.330	0.000	14	0.670	0.330	0.000
6	0.340	0.660	0.000	15	0.000	0.000	1.000
7	1.000	0.000	0.000	16	1.000	0.000	0.000
8	0.500	0.000	0.500	17	0.000	1.000	0.000
9	0.500	0.500	0.000	18	0.340	0.660	0.000

Fonte: Os autores (2023).

Cada experimento foi executado em sessões distintas com intervalos de 24 horas, em função do número excessivo de avaliações. O grupo de indivíduos avaliadores foi composto por cinco provadores qualificados, no sentido de serem considerados aptos a diferenciação das amostras nos experimentos sensoriais.

Os blends foram avaliados recebendo notas que variaram de 0 a 10 para as características qualitativas da bebida: nota final, amargor, corpo, sabor e acidez.

## 2.4 Construção do gráfico trace-plot

Considerando os experimentos descritos na Tabela 1, os modelos ajustados foram, Scheffé, Hermite e Scheffé com as correções propostas, nomeadas por CHD1 e CHD2. Para cada modelo, utilizou-se a direção de Cox (COX, 1971). A direção de Cox consiste em uma linha imaginária ligando uma mistura de referência  $s = (s_1, \dots, s_q)$  ao vértice  $x_i = 1$ , com  $i = 1, \dots, q$ . Sendo válida como mistura de referência qualquer ponto contido no simplex.

Especificamente, para medir o efeito do  $i$ -ésimo componente na direção de Cox, varia-se uma quantidade  $\Delta_i$  na proporção do componente  $i$  da mistura de referência ao longo do eixo direcional  $i$ . Com essa variação, a nova proporção do componente  $i$  se torna  $x_i = s_i + \Delta_i$ . Os valores das proporções de cada um dos outros  $q - 1$  componentes restantes são recalculados usando a expressão  $x_j = \frac{s_j(1-s_i-\Delta_i)}{1-s_i}$  para  $j = 1, 2, \dots, q$  e  $j \neq i$  (COX, 1971; CORNELL, 2002).

No cálculo das estimativas dos efeitos direcionais dos componentes  $x_i$  ( $i=1,2$  e  $3$ ), fixou-se a mistura de referência como sendo o ponto centroide  $s = (0.340, 0.330, 0.330)$ . Para realização de todo o procedimento, foram construídos scripts no software R (Core Team, 2022).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3.1 apresenta algumas estatísticas para nos auxiliarmos na avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos aplicados ao estudo dos blends de cafés.

Tabela 3.1 – Estatísticas para o ajuste dos modelos nos blends de cafés.

Modelo	parâmetros (p-valor)				$R^2$ ajustado
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_u$	
Experimento1					
Scheffé	5.5542 (9.69e <sup>-05</sup> )	1.5390 (0.05307)	3.7611 (0.00104)	-	0.9587
Hermite	6.0021 (0.000553)	1.8564 (0.050388)	4.0622 (0.002309)	0.9942 (0.380167)	0.9582
CHD1	7.994 (0.113)	-2.407 (0.511)	5.220 (0.125)	-	0.9147
CHD2	9.288 (0.000236)	1.271 (0.334203)	5.708 (0.003029)	-	0.9587
Experimento2					
Scheffé	6.9915 (3.14e <sup>-07</sup> )	3.0097 (5.92e <sup>-05</sup> )	4.0619 (1.00e <sup>-05</sup> )	-	0.9942
Hermite	6.5990 (2.07e <sup>-06</sup> )	2.7315 (0.000117)	3.7980 (2.16e <sup>-05</sup> )	-0.8713 (0.060269)	0.9968
CHD1	11.19253 (0.037)	-0.02667 (0.994)	2.49325 (0.415)	-	0.9494
CHD2	11.6255 (8.37e <sup>-07</sup> )	3.6752 (0.000667)	5.7761 (4.96e <sup>-05</sup> )	-	0.9942

Fonte: Os autores (2023).

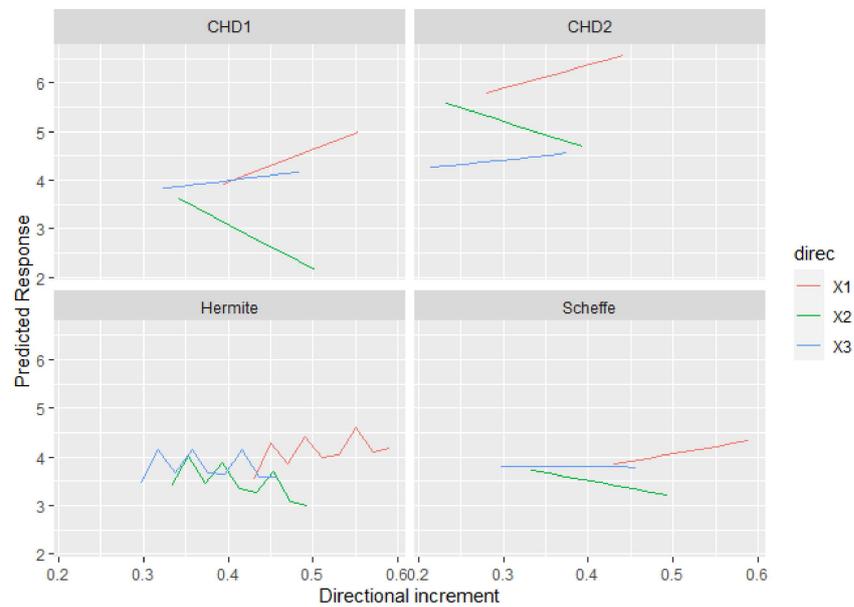
Por meio dos resultados descritos na tabela 2, pode-se observar que a parametrização proposta, incorporando-se polinômios de Hermite, bem como, as correções CHD1 e CHD2 realizadas na matriz de delineamento, resultam em um valor do  $R^2$ , compatível com o modelo de Scheffé, com alto poder de predição. A ocorrência destes resultados foi percebida em ambos experimentos, diferenciados pelo tipo de processamento, considerando a variável resposta nota final.

Em se tratando da significância dos parâmetros, convém ressaltar, que a contribuição do parâmetro de perturbação,  $\beta_u$  incorporado no modelo de Hermite pode ser significativo ou não. Em ambos experimentos, os parâmetros relacionados a correção CHD2 apresentaram estimativas melhores que os da correção CHD1..

A qualidade de ajuste do modelo foi mantida, todavia, pela variabilidade dos dados, em todos os modelos específicos do experimento 2, o coeficiente  $R^2$  gerou estimativas levemente superior ao experimento 1. Com grãos processados via úmida na composição dos blends descritos no experimento 2, houve compatibilidade dos resultados com o modelo de Scheffé em ambos os experimentos. Portanto, não há evidências estatísticas para atribuir vantagens expressivas do modelo de Hermite e suas correções.

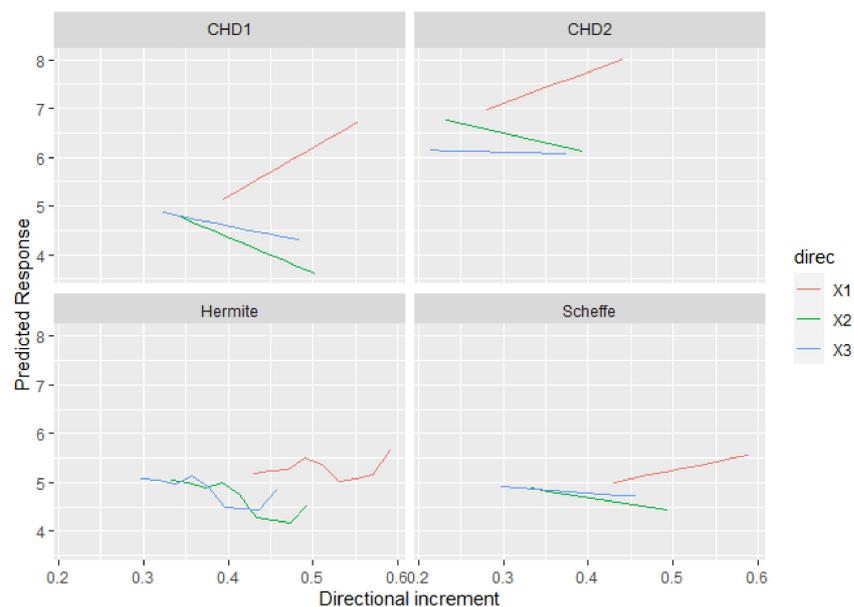
Dada a elevada qualidade de ajuste dos modelos, prosseguiu-se com a construção dos gráficos trace-plot (Figuras 3.1 e 3.2) assumindo os efeitos direcionais de Cox.

Figura 3.1 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais  $x_1, x_2$  e  $x_3$  do experimento 1.



Fonte: Os autores (2023).

Figura 3.2 – Trace-Plot em relação aos eixos direcionais  $x_1, x_2$  e  $x_3$  do experimento 2.



Fonte: Os autores (2023).

No eixo da abcissa, encontram-se os valores da coordenada  $x_i$  ao fixarmos o eixo direcional  $x_i$ , com  $i = 1, 2, 3$  e no eixo da ordenada, as respostas previstas para a nota final. Os gráficos foram gerados para as misturas definidas em cada um dos três eixos direcionais.

Os resultados ilustrados nas figuras 3.1 e 3.2 evidenciam que, ajustando-se os modelos lineares de Scheffé, independentemente de aplicarmos ou não as CHDs, a resposta de predição é sensível às mudanças feitas nas proporções das componentes  $x_1$  e  $x_2$ . Sendo diretamente

proporcional a componente  $x_1$  e inversamente proporcional a componente  $x_2$ . Porém se analisarmos o comportamento do traço ao longo do eixo direcional  $x_2$  foi mais estável, uma vez que seu traço apresenta um perfil horizontal ao eixo da abcissa, com baixa inclinação.

O comportamento dos traços do modelo de Scheffé foi preservado no modelo de Hermite, de modo que o traço do modelo de Hermite apresentou oscilações entre +1 e -1 em torno do gráfico de Scheffé, sendo mais suáveis no experimento 2. Essa ocorrência evidencia um comportamento estacionário do traço de Hermite em torno do perfil linear do modelo de Scheffé pode ser interpretada como um efeito aleatório, atribuído a hipótese de algum erro nas medições da variável resposta e até mesmo ao grau de qualificação do provado e a rigorosidade da condução da análise sensorial.

Com esta expectativa, ao comparar os experimentos 1 e 2, consideramos o modelo de Hermite plausível de implementação, e ficou nítido que o experimento 1, cujos cafés foram processados via natural, apresentam maiores oscilações em relação ao experimento 2.

No que se refere a aplicação das CHDs, é notório que as mesmas provocaram incremento na inclinação das retas sobre os eixos direcionais, sentidos principalmente nos eixos  $x_1$  e  $x_2$ . Esta variação mais acentuada da inclinação se deu pela incorporação das informações contidas na variável  $u$  do modelo de Hermite no perfil linear do modelo de Scheffé através das correções CHD1 e CHD2.

## 4 CONCLUSÕES

Contudo, acreditamos que a amplitude e suavidade das oscilações estão relacionadas com o grau de qualificação do provador e a condução da análise sensorial. Uma baixa amplitude, aliada a uma curva suave, é um forte indício de um alto grau de qualificação dos provadores e de uma condução rigorosa da análise sensorial.

Além disso, a aplicação das CHDs para corrigir a matriz de delineamento foi capaz de preservar o modelo linear de Scheffé sem perder as informações adicionais presentes no modelo de Hermite. Uma mudança abrupta na inclinação da curva gerada pelas correções, em comparação com a inclinação da curva original gerada pelo modelo de Scheffé, também pode ser interpretada como um indício de falta de qualificação do provador.

Deste modo, em termos práticos, a interpretação dos efeitos direcionais através dos métodos propostos pode ser realizada como uma técnica inicial para avaliar o grau de qualificação e a rigorosidade na condução da análise sensorial. Assim, o pesquisador tem maior confiança na interpretação dos efeitos direcionais.

## REFERÊNCIAS

- ALVARADO, R. A.; LINNEMANN, A. R. The predictive value of a small consumer panel for coffee-cupper judgment. **British Food Journal**, 112(9), 1023–1032, 2010. <https://doi.org/10.1108/00070701011074372>.
- BAQUETA, Michel Rocha et al. Brazilian coffee blends: A simple and fast method by nearinfrared spectroscopy for the determination of the sensory attributes elicited in professional coffee cupping. **Journal of food science**, v. 84, n. 6, p. 1247-1255, 2019.
- BORÉM, Flávio M. et al. Coffee sensory quality study based on spatial distribution in the Mantiqueira mountain region of Brazil. **Journal of Sensory Studies**, v. 35, n. 2, p. e12552, 2020.
- BROWN, L. et al. General blending models for data from mixture experiments. **Technometrics**, v. 57, n. 4, p. 449-456, 2015.
- CIRILLO, Marcelo Ângelo et al. Statistical procedure for the composition of a sensory panel of blends of coffee with different qualities using the distribution of the extremes of the highest scores. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 41, 2017.
- CORNELL, John A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. John Wiley & Sons, 2002.
- COX, D. R. A note on polynomial response functions for mixtures. **Biometrika**, v. 58, n. 1, p. 155-159, 1971.
- KHURI, A. I. **Advanced Calculus with Applications in Statistics**. 2. ed.: Hoboken, NJ: **Wiley Interscience**, 2003.
- KLEINWÄCHTER, Maik; SELMAR, Dirk. Influence of drying on the content of sugars in wet processed green Arabica coffees. **Food Chemistry**, v. 119, n. 2, p. 500-504, 2010.
- JANG, Dae-Heung; NA, Ho-Jun. A graphical method for evaluating mixture designs with respect to the slope. **Communications in Statistics-Theory and Methods**, v. 25, n. 5, p. 104-1058, 1996.
- NEPOMUCENA, Tania Miranda; SILVA, Augusto Maciel da; CIRILLO, Marcelo Angelo. Modelos ridge em planejamentos de misturas: uma aplicação na extração da polpa de pequi. **Química Nova**, v. 36, p. 159-164, 2013.
- PIEPEL, Greg F. A component slope linear model for mixture experiments. **Quality Technology & Quantitative Management**, v. 4, n. 3, p. 331-343, 2007.
- SNEE, Ronald D.; HOERL, Roger W. Understanding interactions between mixture componentes and process variables. **Quality Engineering**, v. 35, n. 1, p. 1-19, 2023.
- TELES, Camila R. Arcanjo; BEHRENS, Jorge H. The waves of coffee and the emergence of the new Brazilian consumer. In: **Coffee consumption and industry strategies in Brazil**. Woodhead Publishing, 2020. p. 257-274.

VINING, G. Geoffrey et al. A graphical approach for evaluating mixture designs. **Journal of the Royal Statistical Society Series C: Applied Statistics**, v. 42, n. 1, p. 127-138, 1993.

YANG, Ni et al. Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects.

**Food Chemistry**, v. 211, p. 206-214, 2016.

## APÊNDICE A – Anexo

As CHDs foram construídas fundamentadas na propriedade apresentada no Lema (1):

**Lema 1.** *Se  $x_1, \dots, x_q$  são as proporções de mistura com  $q$  componentes, então:*

$$0 \leq |u| \leq 1.$$

**Demonstração:**

Dado  $u = \prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1)$ , pelas restrições de um experimentos de mistura temos que,

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

Assim,

$$\begin{aligned} 0 &\leq x_i^2 \leq 1 \\ 0 - 1 &\leq x_i^2 - 1 \leq 1 - 1 \\ -1 &\leq x_i^2 - 1 \leq 0. \end{aligned}$$

E portanto,

- Se  $q$  é ímpar,  $-1 \leq u \leq 0$ .
- Se  $q$  é par,  $0 \leq u \leq 1$ .

Logo,

$$0 \leq |u| \leq 1.$$

■

**Teorema 1.** *Considere as CHDs dadas por:*

$$x'_i = x_i |u| - \frac{1}{q} |u| + \frac{1}{q} \tag{1}$$

e

$$x'_i = x_i \left( 1 - \frac{|u|}{q} \right) + \frac{|u|}{q^2}, \tag{2}$$

sendo  $u = \prod_{i=1}^q (x_i^2 - 1)$ .

As correções (1) e (2) satisfazem as restrições usuais de um experimento de mistura.

**Demonstração:**

As restrições usuais em delineamento de mistura são satisfeitas na correção (1) uma vez, que por construção, temos que:

$$x'_i = x_i|u| - \frac{1}{q}|u| + \frac{1}{q} = x_i|u| + \frac{1}{q}(1 - |u|).$$

Mas pelo lema anterior,  $0 \leq |u| \leq 1$ , assim  $(1 - |u|) \geq 0$ . Como  $x_i$ ,  $|u|$  e  $q$  também são todos maiores ou iguais a zero, então  $x'_i \geq 0$ , uma vez que

$$\begin{aligned} x'_i &= x_i|u| - \frac{1}{q}|u| + \frac{1}{q} \\ &= \frac{qx_i|u| + 1 - |u|}{q} \\ &= \frac{1 + |u|(qx_i - 1)}{q} \\ &\leq \frac{1 + |u|(q - 1)}{q} \\ &\leq \frac{1 + q - 1}{q} \\ &= 1. \end{aligned}$$

Logo,  $0 \leq x'_i \leq 1$ . E portanto a primeira condição de mistura é satisfeita.

A condição  $\sum_{i=1}^q x'_i = 1$  também é válida uma vez que,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^q x'_i &= \sum_{i=1}^q \left( x_i|u| - \frac{1}{q}|u| + \frac{1}{q} \right) \\ &= |u| \sum_{i=1}^q x_i - \sum_{i=1}^q \frac{1}{q}|u| + \sum_{i=1}^q \frac{1}{q} \\ &= |u| \cdot 1 - q \cdot \frac{1}{q}|u| + q \cdot \frac{1}{q} \\ &= 1. \end{aligned}$$

Ao considerarmos  $x'_i$ , as restrições de mistura novamente são satisfeitas pois, por construção:

$$x'_i = x_i \left(1 - \frac{|u|}{q}\right) + \frac{|u|}{q^2} = x_i \left(\frac{q - |u|}{q}\right) + \frac{|u|}{q^2}.$$

Mas  $q \geq 1$ ,  $0 \leq x_i \leq 1$  e pelo Lema anterior,  $0 \leq |u| \leq 1$ , assim  $x'_i \geq 0$ . E ao reescrevermos:

$$\begin{aligned} x'_i &= x_i \left(1 - \frac{|u|}{q}\right) + \frac{|u|}{q^2} \\ &= \frac{q^2 x_i - qx_i |u| + |u|}{q^2} \\ &= \frac{q^2 x_i + |u|(1 - x_i q)}{q^2} \\ &\leq \frac{q^2 x_i + (1 - x_i q)}{q^2} \\ &\leq \frac{qx_i + 1 - qx_i}{q^2} \\ &\leq \frac{1}{q^2} \\ &\leq 1. \end{aligned}$$

Logo,  $0 \leq x'_i \leq 1$ .

Provaremos agora que a condição  $\sum_{i=1}^q x'_i$  de mistura é satisfeita por  $x'_i$ , conforme o seguinte desenvolvimento:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^q x'_i &= \sum_{i=1}^q \left[ x_i \left(1 - \frac{|u|}{q}\right) + \frac{|u|}{q^2} \right] \\ &= \left(1 - \frac{|u|}{q}\right) \sum_{i=1}^q x_i + \sum_{i=1}^q \frac{|u|}{q^2} \\ &= \left(1 - \frac{|u|}{q}\right) + \frac{q|u|}{q^2} \\ &= 1 - \frac{|u|}{q} + \frac{|u|}{q} \\ &= 1. \end{aligned}$$

■

Convém ressaltar que as CHDs foram construídas para um número genérico  $q$  de componentes. Assim, considerando-se um número  $q$  qualquer de componentes, é possível aplicarmos uma CHD na matriz do delineamento Hermite. Os novos pontos experimentais do delineamento

gerado pelas CHDs, podem ser ajustados usando o modelo clássico de Scheffé.

$$Y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i^* + \varepsilon. \quad (3)$$

O novo modelo (3) possui a mesma forma do clássico polinômio canônico de Scheffé, porém considera-se no ajuste as variáveis corrigidas do modelo Hermite.