

**EXPERIMENTO DIDÁTICO DE QUIMIOMETRIA PARA PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO II COM o-FENANTROLINA. UM TUTORIAL, PARTE III**

**Márcia Cristina Breikreitz, André Marcelo de Souza<sup>+</sup> e Ronei Jesus Poppi\***

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

**Tabela 1S.** Equações empregadas na análise de variância para a avaliação do ajuste dos modelos.  $n_i$  = número de repetições no nível  $i$ ;  $m$  = número de níveis distintos da variável independente;  $n = \sum n_i$ , número total de observações;  $p$  = número de parâmetros do modelo; g.l. = número de graus de liberdade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - p}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - 1$	
% de variação explicada:	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
% máxima de variação explicável:	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$		

**Tabela 2S.** Resultados da ANOVA para o modelo linear

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	0.8308	7	0.1187
Resíduos	0.4866	3	0.1622
Falta de ajuste	0.4859	1	0.4859
Erro puro	8.4267x10 <sup>-4</sup>	2	4.213x10 <sup>-4</sup>
Total	1.3175	10	
% de variação explicada:	63.06		
% máxima de variação explicável:	99.94		

**Tabela 3S.** Resultados da ANOVA para o modelo quadrático

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	1.7303	10	0.1730
Resíduos	0.029	6	0.0048
Falta de ajuste	0.0282	4	0.0070
Erro puro	8.4267x10 <sup>-4</sup>	2	4.2134x10 <sup>-4</sup>
Total	1.7592	16	
% de variação explicada:	98.35		
% máxima de variação explicável:	99.95		

\*e-mail: ronei@iqm.unicamp.br

<sup>+</sup>Endereço atual: Embrapa Solos, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Rua Jardim Botânico, 1.024 - Jardim Botânico - CEP 22460-000 - Rio de Janeiro- RJ - Brasil.

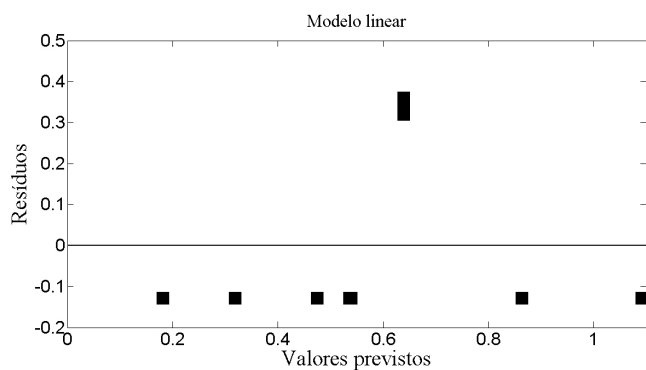


Figura 1S. Gráfico de resíduos em função dos valores previstos para o modelo linear

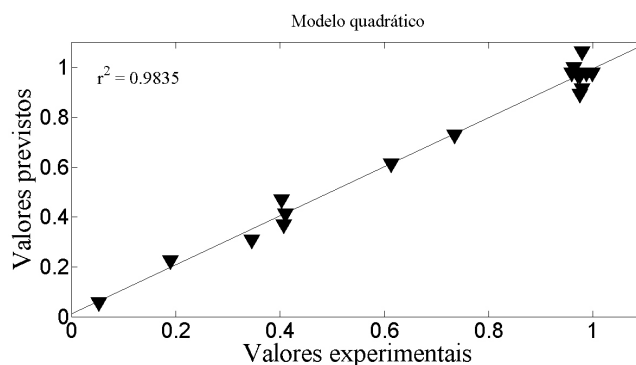


Figura 4S. Gráfico de valores experimentais vs valores previstos pelo modelo quadrático para a absorbância do complexo de  $Fe^{2+}$  com a o-fenantrolina

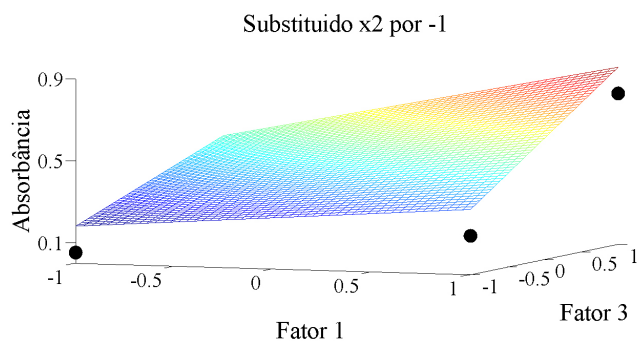


Figura 2S. Superfície de resposta para o modelo linear mantendo  $x_2$  em seu nível (-)

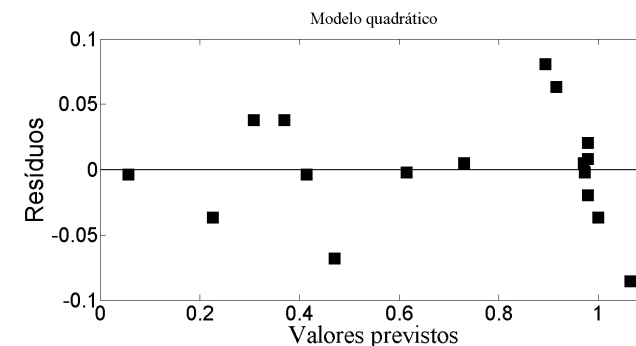


Figura 5S. Gráfico de resíduos em função dos valores previstos para o modelo quadrático

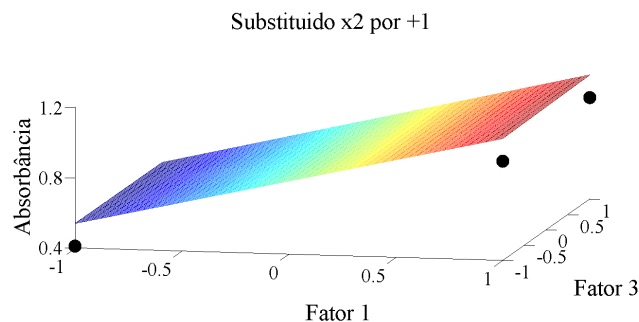


Figura 3S. Superfície de resposta para o modelo linear mantendo  $x_2$  em seu nível (+)

#### Quadro 1S. Comandos para cálculo dos resíduos para o modelo linear

```
% Avaliação dos resíduos para o modelo linear
% Gráfico de resíduos mostrado na Figura 2
y_prev=X*b;
e=y-y_prev;
figure
axes('FontSize',24,'FontName','Times New Roman');
plot(y_prev,e,'sk','linewidth',1,'markerfacecolor','k','MarkerSize',20)
title('Modelo linear','FontSize',24,'FontName','Times New Roman')
ylabel('Resíduos','FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
xlabel('Valores previstos','FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
h=hline;set(h,'linewidth',2,'color','k')
xlim([0 1.1])
```

**Quadro 2S. Comandos para a análise da variância para o modelo linear**

```

%ANOVA para o modelo linear
% Soma Quadrática da Regressão (SQR) e Média Quadrática da Regressão (MQR):
SQR=(0.1817-0.6395)^2+(0.3187-0.6395)^2+(0.5387-0.6395)^2+...
(1.0917-0.6395)^2+(0.4747-0.6395)^2+(0.8637-0.6395)^2+...
(0.5357-0.6395)^2+(1.1037-0.6395)^2+(0.6385-0.6395)^2+...
(0.6385-0.6395)^2+(0.6385-0.6395)^2;
% observe que o valor previsto para o ponto central é a média global
% pois é a previsão do modelo linear;
MQR=SQR/7;
% Soma Quadrática dos resíduos (Sqr) e Média Quadrática dos resíduos (MQR):
Sqr=(0.0530-0.1817)^2+(0.1900-0.3187)^2+(0.4100-0.5387)^2+...
(0.9630-1.0917)^2+(0.3460-0.4747)^2+(0.7350-0.8637)^2+...
(0.4070-0.5357)^2+(0.9750-1.1037)^2+(0.9590-0.6385)^2+...
(0.9870-0.6385)^2+(0.9990-0.6385)^2;
MQR=Sqr/3;
% Teste F para significância da regressão:
Fcalc_reg=MQR/MQR;
% Valor de F para comparação F7,3,95% = 8.89 (com 95 % de confiança)
% Note que a regressão não é significativa. Isto se dá porque o modelo tem
% falta de ajuste, portanto a MQR está superestimada.
% Soma Quadrática de Falta de ajuste (SQfaj) e Média Quadrática de falta de
% ajuste (MQfaj):
SQfaj=(0.1817-0.0530)^2+(0.3187-0.1900)^2+(0.5387-0.4100)^2+...
(1.0917-0.9630)^2+(0.4747-0.3460)^2+(0.8637-0.7350)^2+...
(0.5357-0.4070)^2+(1.1037-0.9750)^2+(0.6385-0.9817)^2+...
(0.6385-0.9817)^2+(0.6385-0.9817)^2;
MQfaj=SQfaj; % existe apenas 1 grau de liberdade para testar falta de ajuste.
% obs1: o valor 0.9817 dos três últimos termos refere-se à media do ponto
% central
% obs2: Observe que a Soma Quadrática dos resíduos é 0.4866 e a SQfaj é
% 0.4859, ou seja, a Sqr é praticamente devido à falta de ajuste! Por
% este motivo, não se deve considerar o teste de significância da regressão.
% Soma Quadrática do erro puro (SQep) e Média Quadrática do erro puro
% (MQep):
SQep=(0.959-0.9817)^2+(0.987-0.9817)^2+(0.999-0.9817)^2;
MQep=SQep/2 % pois o PC foi feito em triplicata
% Observe que a média quadrática do erro puro é igual a estimativa da
% variância experimental (tem que ser)
% Teste F para falta de ajuste:
Fcalc_Faj=MQfaj/MQep;
% Valor de F para comparação (F1,2,95 %)=18,51
% Soma Quadrática Total (SQT) e variância explicada/variância explicável
SQT=SQR+SQr
R2=SQR/SQT
% R2 representa a porcentagem da variação explicada pela regressão.
% Se não houver resíduos, R2 = 1 pois SQT = SQR e toda a variância do
% conjunto de dados é devido à regressão.
% R2 também é conhecido como coeficiente de determinação.
Var_Explicavel=(SQT-SQep)/SQT

```

**Quadro 3S.** Comandos para a construção da superfície de resposta do modelo linear considerando o fator  $x_2$  fixo em seu nível (-) mostrada na Figura 2S

```
% Figura 2S - Superfície de resposta para o modelo linear (substituindo  $x_2$  por -1)
[xx1,xx3]=meshgrid(-1:0.04:1);
xx2=-ones(51,51);

yr1=b0+b1.*xx1+((-1)*b2)+b3.*xx3+((-1)*b12).*xx1+b13.*xx1.*xx3+((-1)*b23).*xx3+...
((-1)*b123).*xx1.*xx3;
figure
mesh(xx1,xx3,yr1)
xlabel('Fator 1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
ylabel('Fator 3','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
zlabel('Absorbância','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
title('Substituído  $x_2$  por -1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
set(gca,'xlim',[-1 1.0],'xtick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'ylim',[-1 1.0],'ytick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'zlim',[0.0 0.9],'ztick',0.1:0.4:0.9,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
grid off

hold on
plot3(-1,-1,0.053,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(1,-1,0.19,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(-1,1,0.346,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(1,1,0.736,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
```

**Quadro 4S.** Comandos para a construção da superfície de resposta do modelo linear considerando o fator  $x_2$  fixo em seu nível (+) mostrado na Figura 3S

```
% Figura 3S - Superfície de resposta para o modelo linear (substituindo  $x_2$  por +1)
[xx1,xx3]=meshgrid(-1:0.04:1);
xx2=ones(51,51);

yr2=b0+b1.*xx1+((1)*b2)+b3.*xx3+((1)*b12).*xx1+b13.*xx1.*xx3+((1)*b23).*xx3+...
((1)*b123).*xx1.*xx3;
figure
mesh(xx1,xx3,yr2)
xlabel('Fator 1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
ylabel('Fator 3','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
zlabel('Absorbância','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
title('Substituído  $x_2$  por +1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
set(gca,'xlim',[-1 1.0],'xtick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'ylim',[-1 1.0],'ytick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'zlim',[0.4 1.2],'ztick',0.4:0.4:1.2,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
grid off

hold on
plot3(-1,-1,0.41,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(1,-1,0.963,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(-1,1,0.407,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(1,1,0.975,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
```

**Quadro 5S.** Comandos necessários para sua construção do gráfico de valores experimentais vs valores previstos pelo modelo quadrático

```

% Figura 4S - Gráfico de valores previstos vs valores experimentais
Y_prev=X*b;
figure
r=corrcoef(Y,Y_prev);
axes('FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
plot(Y,Y_prev,'vk','linewidth',1,'markerfacecolor','k','MarkerSize',20);
pa1=min(Y);pa2=max(Y);
s12=sprintf('r^2 = %0.4f',r(1,2)^2);
text(pa1-abs(pa1*0.04),1.02*pa2-abs(pa2*0.05),s12,'FontSize',24,'FontName','Times New Roman');
ylim([0 1.1])
xlim([0 1.1])
Isline
ylabel('Valores previstos','FontSize',36,'FontName','Times New Roman');
xlabel('Valores experimentais','FontSize',36,'FontName','Times New Roman');
title('Modelo quadrático','FontSize',24,'FontName','Times New Roman')
% observe que valores previstos estão em excelente concordância com os valores
%experimentais

```

**Quadro 6S.** Comandos para a avaliação dos resíduos do modelo quadrático

```

% Figura 5S – Gráfico de valores previstos vs resíduos para o modelo quadrático
e=Y-Y_prev;
figure
axes('FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
plot(Y_prev,e,'sk','linewidth',1,'markerfacecolor','k','MarkerSize',20)
ylabel('Resíduos','FontSize',36,'FontName','arial');
xlabel('Valores previstos','FontSize',36,'FontName','Times New Roman');
h=hline;set(h,'linewidth',2,'color','k')
xlim([0 1.1])
title('Modelo quadrático','FontSize',24,'FontName','Times New Roman')

```

**Quadro 7S.** Comandos para a análise da variância para o modelo quadrático

```

%ANOVA para o modelo quadrático
% Soma Quadrática da Regressão (SQR)e Média Quadrática da Regressão (MQR):
SQR =(0.0568-0.7026)^2+(0.2266-0.7026)^2+(0.4138-0.7026)^2+...
      (0.9997-0.7026)^2+(0.3082-0.7026)^2+(0.7301-0.7026)^2+...
      (0.3693-0.7026)^2+(0.9701-0.7026)^2+(0.4709-0.7026)^2+...
      (0.9155-0.7026)^2+(0.6153-0.7026)^2+(0.9731-0.7026)^2+...
      (0.8941-0.7026)^2+(1.0643-0.7026)^2+(0.9787-0.7026)^2+...
      (0.9787-0.7026)^2+(0.9787-0.7026)^2;
MQR=SQR/10;
%-----
% Soma Quadrática dos resíduos (SQr) e Média Quadrática dos resíduos (MQr):
SQr =(0.0530-0.0568)^2+(0.1900-0.2266)^2+(0.4100-0.4138)^2+...
      (0.9630-0.9997)^2+(0.3460-0.3082)^2+(0.7350-0.7301)^2+...
      (0.4070-0.3693)^2+(0.9750-0.9701)^2+(0.4030-0.4709)^2+...
      (0.9790-0.9155)^2+(0.6130-0.6153)^2+(0.9710-0.9731)^2+...
      (0.9750-0.8941)^2+(0.9790- 1.0643)^2+(0.9590-0.9787)^2+...
      (0.9870-0.9787)^2+(0.9990-0.9787)^2;
MQr=SQr/6;
% Teste F para significância da regressão:
Fcalc_reg=MQR/MQr;
% Valor de F para comparação F10,6,95% = 4.06 (com 95 % de confiança)
% Regressão significativa
%-----
% Soma Quadrática de Falta de ajuste (SQfaj) e Média Quadrática de falta de
% ajuste (MQfaj):
SQfaj =(0.0568-0.0530)^2+(0.2266-0.1900)^2+(0.4138- 0.4100)^2+...
      (0.9997-0.9630)^2+(0.3082-0.3460)^2+(0.7301-0.7350)^2+...
      (0.3693-0.4070)^2+(0.9701-0.9750)^2+(0.4709-0.4030)^2+...
      (0.9155-0.9790)^2+(0.6153-0.6130)^2+(0.9731-0.9710)^2+...
      (0.8941-0.9750)^2+(1.0643- 0.9790)^2+( 0.9787-0.9817)^2+...
      (0.9870-0.9817)^2+(0.9870-0.9817)^2;
MQfaj=SQfaj/4;
%-----
% Soma Quadrática do erro puro (SQep) e Média Quadrática do erro puro
% (MQep):
SQep=(0.959-0.9817)^2+(0.987-0.9817)^2+(0.999-0.9817)^2;
MQep=SQep/2; % pois o PC foi feito em triplicata
%-----
% Teste F para falta de ajuste:
Fcalc_Faj=MQfaj/MQep;
% Valor de F para comparação (F4,2,95 %)=19.25
% Não há falta de ajuste
%-----
% Soma Quadrática Total (SQT) e variância explicada/variância explicável
SQT=SQR+SQr
R2=SQR/SQT
Var_Explicavel=(SQT-SQep)/SQT

```

**Quadro 8S.** Comandos para construção e formatação da superfície de resposta da Figura 5

```

% Figura 5 - Superfície de resposta para o modelo quadrático (substituindo  $x_2$  por 0)

[xx1,xx3]=meshgrid(-1:0.04:1);
xx2=zeros(51,51);
yr1=b0+ b1.*xx1 + b2.*xx2 + b3.*xx3 + b11.*xx1.*xx1 + b22.*xx2.*xx2 + b33.*xx3.*xx3 + b12.*xx1.*xx2
+ b13.*xx1.*xx3 + b23.*xx2.*xx3 + b123.*xx1.*xx2.*xx3

figure
mesh(xx1,xx3,yr1)
xlabel('Fator 1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
ylabel('Fator 3','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
zlabel('Absorbância','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
title('Ponto Central','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
set(gca,'xlim',[-1 1.0],'xtick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'ylim',[-1 1.0],'ytick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'zlim',[0.3 1.2],'ztick',0.3:0.4:1.2,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
grid off

hold on
plot3(0,0,0.959,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(0,0,0.987,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(0,0,0.999,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)

```

**Quadro 9S.** Comandos para construção e formatação da superfície de resposta da Figura 6

```

% Figura 6 - Superfície de resposta para o modelo linear (substituindo  $x_2$  por +1)

[xx1,xx3]=meshgrid(-1:0.04:1);
xx2=ones(51,51);
yr1=b0+ b1.*xx1 + b2.*xx2 + b3.*xx3 + b11.*xx1.*xx1 + b22.*xx2.*xx2 + b33.*xx3.*xx3 + b12.*xx1.*xx2
+ b13.*xx1.*xx3 + b23.*xx2.*xx3 + b123.*xx1.*xx2.*xx3

figure
mesh(xx1,xx3,yr1)
xlabel('Fator 1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
ylabel('Fator 3','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
zlabel('Absorbância','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
title('Substituído  $x_2$  por +1','FontSize',36,'FontName','Times New Roman')
set(gca,'xlim',[-1 1.0],'xtick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'ylim',[-1 1.0],'ytick',-1:0.5:1.0,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
set(gca,'zlim',[0.3 1.2],'ztick',0.3:0.3:1.2,'FontSize',30,'FontName','Times New Roman');
grid off

hold on
plot3(-1,-1,0.410,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(1,-1,0.963,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(-1,1,0.407,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)
plot3(1,1,0.975,'ok','MarkerFacecolor','k','MarkerSize',20)

```