



## Utilização de experimento didático para aprendizado de planejamento experimental em Química

Emerson A. de Lemos<sup>1</sup>, João Marcos da C. Silva<sup>1</sup>, Gisele S. Lopes<sup>2</sup>, Allan Nilson de S. Dantas<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN Câmpus Nova Cruz.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Ceará- UFCe

e-mail: emersonleamos09@hotmail.com; marcos-cunha991@hotmail.com; gselopes@ufc.br; allan.dantas@ifrn.edu.br

### Resumo:

Neste trabalho foi utilizado o preparo de pipoca (100g) em fogão como problema para aprendizagem de planejamento experimental (composto central – CCD) em química. Assim, as variáveis experimentais independentes foram: quantidade de óleo (2 a 5 colheres), tempo de aquecimento (2 a 4 minutos) e altura da chama (alta e baixa). A resposta adotada foi a quantidade de milho residual. Os resultados foram tratados por metodologia de superfície de resposta e análise de variância para validação dos resultados. O planejamento gerou 17 experimentos sendo observada uma variação de 17 a 571 grãos não estourados. A análise dos efeitos mostrou que a variável de maior influência na resposta foi o tempo de aquecimento. Uma equação quadrática para descrever o domínio experimental investigado foi obtida, possibilitando a construção da superfície de resposta. Resolvendo a equação e analisando a superfície de resposta, a condição ideal pode ser dada pela combinação das seguintes condições experimentais: tempo de 3,0 minutos; 3,0 colheres de óleo; fogo médio. Para estas condições, o valor da quantidade de milho residual é de aproximadamente 0,2. Desta forma, essa pode ser utilizada como sugestão de condição experimental de preparo de pipoca. A significância do modelo foi testada por meio da razão entre a média da soma dos quadrados da regressão ( $MSQ_{reg}$ ) e a média dos quadrados da soma do resíduo ( $MSQ_{res}$ ), com conseqüente comparação desta variação utilizando Teste – F. O valor de F tabelado é de 4,2 para os graus de liberdade pertinentes à regressão ( $n-1 = 9$ ) e ao resíduo ( $n-1 = 7$ ). Assim, o valor de F calculado foi de 13,9 demonstrando a significância estatística do modelo desenvolvido para previsão da quantidade de milho residual no preparo de pipoca. Este trabalho pode ser utilizado no aprendizado dos alunos em como proceder na execução e elaboração de planejamento experimental em química.

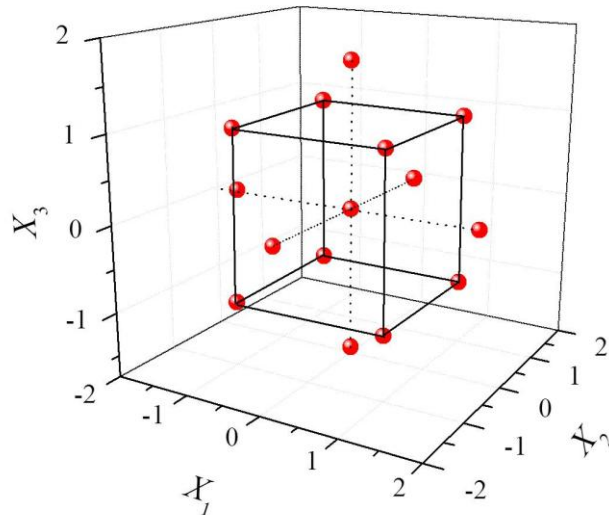
**Palavras-chave:** central composite design (CCD), experimento didático em química, quimiometria

### 1. INTRODUÇÃO

Não é de hoje que se tem conhecimento que o ensino de disciplinas da área de ciências exatas deve ser feito de modo a estabelecer uma ligação entre as competências escolares e o mundo cotidiano em que os estudantes estão inseridos. Assim, quando ocorre desvinculação dos conteúdos abordados, apatia pode ser gerada com conseqüente distanciamento entre alunos e professores. Ao se restringir o ensino a uma abordagem estritamente formal, acaba-se por não contemplar as várias possibilidades para tornar as ciências exatas mais “palpáveis” e perde-se a oportunidade de associá-las com avanços tecnológicos que afetam diretamente a sociedade (LUCAS et al., 2012) Neste contexto o ensino de química é completamente vinculado às questões prático/experimentais e o domínio de como planejar os experimentos e tratar a grande quantidade de dados obtidos vêm se tornando questão fundamental para a química moderna. Neste contexto a análise multivariada (HAIR et al., 2005) tem se estabelecido no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade e dando origem ao que hoje é considerada uma das mais novas disciplinas da química: a Quimiometria. Esta disciplina utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para aperfeiçoar experimentos por meio de planejamentos experimentais e ainda permite o tratamento multivariado de uma grande quantidade de dados químicos (SENA et al., 2000).

Experimentos estatisticamente planejados são utilizados por diversas áreas de pesquisa, especialmente em Química, Engenharia Química e Biotecnologia (NETO et al., 2006). Quando se fala em planejamento experimental busca-se encontrar quais as variáveis mais influentes em um determinado processo, bem como as interações que ocorrem entre elas. Desta forma planejamentos experimentais estudam a influência das variáveis experimentais e os efeitos de suas interações em uma ou mais respostas. Assim, se a combinação de  $k$  variáveis (fatores) é investigada em dois níveis um planejamento fatorial consistirá de  $2^k$  experimentos, onde os níveis das variáveis quantitativas são

nomeados pelos sinais “-” (menos) para o nível mais baixo e “+” (mais) para o nível mais alto. Um dos métodos mais utilizados é o planejamento composto central (CCD, do inglês *Central Composite Design*) (BRERETTON, 2007; TEÓFILO et al., 2006). Neste tipo de planejamento o número de experimentos (n) é dado por  $2^k + 2k + 1$ . A figura 1 exemplifica a construção de um CCD para 3 variáveis em dois níveis.



**Figura 1.** Construção de um planejamento CCD para 3 variáveis em dois níveis.

A robustez deste planejamento se deve a algumas características, dentre elas: (i) sua formação ser constituída por um planejamento fatorial/fracionário em dois níveis; (ii) experimentos realizados no ponto central; (iii) experimentos realizados nos chamados pontos axiais em que os valores dos fatores ( $x_i$ ) são expressas por  $x_i = \pm \alpha$  e  $\alpha$  é dado em função da equação 1.

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (1)$$

Após a realização dos experimentos planejados os dados são tratados por metodologia de superfície de resposta para que sejam encontrados os valores dos fatores que irão produzir a melhor resposta, ou seja, a região ótima na superfície (ponto de máximo ou de mínimo). Esta metodologia é baseada na construção de modelos matemáticos de previsão que usam funções polinomiais quadráticas para descrever o sistema estudado e conseqüentemente fornecem condições de explorar o problema até sua otimização. Para avaliar a significância estatística desse tipo de metodologia utiliza-se o conceito de Análise de Variância, de modo a se avaliar os coeficientes de regressão e identificar uma possível falta de ajuste do mesmo (BEZERRA et al., 2008). A equação 2 descreve uma função polinomial contendo termos quadráticos para descrição de uma superfície de resposta, onde  $b_0$  é uma constante,  $b_i$  é um coeficiente linear do parâmetro,  $x_i$  representa as variáveis,  $e$  representa o erro associado aos experimentos. As coordenadas críticas do sistema de duas variáveis, por exemplo, podem ser obtidas em função da derivada primeira de cada fator, como mostram as equações 3 e 4.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \sum_j^k b_{ij} x_i x_j + e \quad (2)$$



$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = b_2 + 2b_{22}x_{21} + b_{12}x_{12} = 0 \quad (4)$$

Alguns trabalhos que utilizam experimentos didáticos para ensino de quimiometria podem ser encontrados na literatura (DE SOUZA et al., 2012), todos dando enfoque ao uso de materiais facilmente obtidos pelos alunos e manipulados sem grandes riscos e em certas ocasiões podendo até mesmo ser repetidos em casa. ANDERSON et al. avaliou a eficácia da utilização de um planejamento fatorial para investigar a influência de alguns fatores no preparo de pipoca em forno de micro-ondas. As variáveis estudadas foram fabricante da pipoca, tempo de aquecimento, potência e condições de pré-aquecimento e utilização de um suporte para elevar o saco contendo a mistura a ser preparada. Como variáveis dependentes os autores adotaram três tipos de respostas: milho residual, pipocas queimadas e por fim um teste de paladar. Testes estatísticos de significância das variáveis foram empregados e foi observado que as variáveis tempo e potência foram as mais influentes sobre as respostas. Todavia, de acordo com a busca que foi realizada, nenhum trabalho envolvendo planejamento experimental no preparo de pipoca utilizando uma panela comum foi encontrado. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi de elaborar um experimento didático para ensino de planejamento experimental CCD, onde o problema envolvido consistiu na otimização das condições de preparo de pipoca em uma panela comum, utilizando como resposta a quantidade de milho residual.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados materiais de fácil aquisição como: milho para pipoca (grupo duro tipo 1 amarelo); óleo vegetal de soja; 01 colher de sopa e 01 panela comum de volume aproximado de 1L com sistema antiaderente Teflon®. Na construção do Planejamento Experimental foi utilizado o software The Unscrambler 7.5 (CAMO Sinc.). As variáveis ou fatores escolhidos, bem como os valores máximos e mínimos podem ser observados na tabela 1 a seguir.

**Tabela 1** . Matriz de planejamento com os valores máximos e mínimos para as variáveis escolhidas no planejamento CCD para otimização das condições de preparo da pipoca.

Variáveis	+1	-1
Tempo ( $X_1$ )	4,0	2,0
Quant. de óleo( $X_2$ ) *	5	2
Altura da chama ( $X_3$ ) **	2	3

\*Quantidade medida em colheres de sopa;

\*\* A altura da chama consiste em uma variável qualitativa e desta forma foi dividida em quatro partes, sendo o fogo alto equivalendo a ¾ e o fogo baixo equivalendo a ¼ do total.

Para a realização de cada procedimento experimental, foi utilizada uma quantidade aproximada de 100g de milho para pipoca. Antes de cada experimento o óleo foi pré-aquecido durante 30 segundos em fogo médio, e somente após essa etapa foi feita a adição do milho. Durante a execução de cada experimento, a cada 30 segundos, a panela era agitada em um movimento circular para melhorar a homogeneização e aumentar o contato entre óleo e milho. Entre os experimentos foi feita uma lavagem da mesma para remover resíduos de óleo e garantir as mesmas condições experimentais. Ao final de cada experimento foi feita uma contagem manual dos grãos de milho não estourados, sendo esta contagem a variável dependente do planejamento.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Os níveis utilizados no planejamento CCD foram escolhidos com base nas instruções de preparo descritas nas embalagens comerciais do produto. Todavia, os fabricantes recomendam que sejam utilizadas cerca de 4 colheres (sopa) de óleo para o preparo de uma quantidade equivalente a 1 xícara (chá) de milho de pipoca por um tempo variável de 2 a 5 minutos. A resposta escolhida para este trabalho foi a quantidade de milho residual, ou seja, os grãos restantes após a execução de cada experimento, sendo este fator diretamente relacionado ao sucesso do experimento. Vale ressaltar que neste trabalho não foram adotados testes de análise sensorial da pipoca produzida, mas alguns aspectos pertinentes às características finais da pipoca foram anotadas. O planejamento resultou em um total de 17 experimentos, sendo 8 experimentos “cúbicos”, 6 experimentos “axiais” e por fim 3 experimentos “centrais”. O erro experimental foi obtido em função das réplicas do ponto central do planejamento. Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente para reduzir o erro indeterminado. A matriz de planejamento, com os resultados obtidos para a contagem de milho residual pode ser observada na Tabela 2.

**Tabela 2.** Matriz de planejamento com os valores codificados das variáveis independentes nos experimentos e os resultados obtidos para a variável resposta.

Experimento	Tempo (min)	Quant. de óleo	Fogo	Milho residual
1 <sup>*</sup>	- $\alpha$	0	0	480
2 <sup>*</sup>	+ $\alpha$	0	0	37
3 <sup>*</sup>	0	- $\alpha$	0	462
4 <sup>*</sup>	0	+ $\alpha$	0	19
5 <sup>*</sup>	0	0	- $\alpha$	40
6 <sup>*</sup>	0	0	+ $\alpha$	32
7 <sup>**</sup>	-1	-1	-1	535
8 <sup>**</sup>	+1	-1	+1	58
9 <sup>**</sup>	-1	+1	-1	571
10 <sup>**</sup>	+1	+1	-1	17
11 <sup>**</sup>	-1	-1	+1	322
12 <sup>**</sup>	+1	-1	+1	219
13 <sup>**</sup>	-1	+1	+1	21
14 <sup>**</sup>	+1	+1	+1	29
15 <sup>***</sup>	0	0	0	35
16 <sup>***</sup>	0	0	0	29
17 <sup>***</sup>	0	0	0	30

\* Experimentos axiais;

\*\* Experimentos do cubo;

\*\*\* Experimentos do ponto central.

A análise dos efeitos mostrou que a variável de maior influência sobre o milho residual foi o tempo ( $X_1$ ), seguido das variáveis quantidade de óleo ( $X_2$ ) e altura da chama ( $X_3$ ). A única interação que apresentou significância foi entre as variáveis  $X_2X_3$ . Todavia, do ponto de vista prático, é notável a importância da variável  $X_1$  na resposta final. Valores superiores a 4,0 minutos aumentam consideravelmente as chances de ocorrer queima do produto final, o que caracteriza este valor como limite superior para esta variável.

Com relação aos experimentos realizados, a maior quantidade de milho residual foi obtida para o experimento 9, com um total de 571 grãos. Atribui-se alto valor de sobre à grande quantidade de óleo utilizada associada ao curto tempo de preparo da pipoca, já o experimento 10 que se diferencia do 9 apenas em função do tempo apresentou 17 grãos de milho residual, sendo a menor quantidade obtida no conjunto de experimentos. Para o experimento 2, que consistiu em um dos pontos axiais do planejamento, houve uma significativa redução na quantidade de milho residual, todavia ocorreu

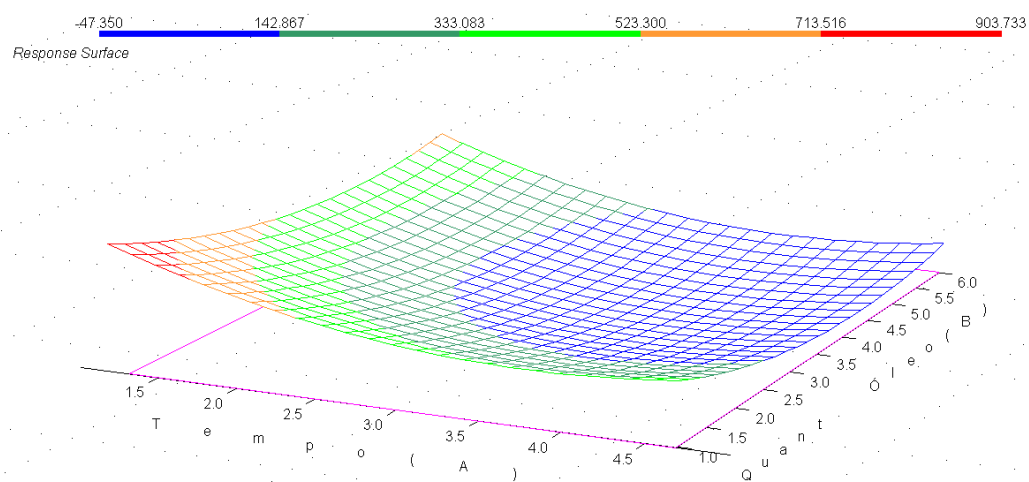
queima da mesma. Outra característica a ser descrita está relacionada ao experimento 3, que embora tenha ocorrido alta redução na quantidade de milho residual, o produto final encontrava-se com uma grande quantidade de óleo, o que também seria um fator de redução de qualidade da pipoca obtida. Após a realização dos experimentos e contagem da quantidade de milho residual, os resultados foram submetidos a uma regressão multivariada de dados.

### 3.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Aplicando-se análise de regressão múltipla para as variáveis dependentes e independentes, obteve-se a equação 3 que descreve o comportamento da resposta em todo o domínio experimental, ou seja, prevê a quantidade de milho residual para qualquer combinação das variáveis independentes dentro da faixa experimental investigada.

$$MR = 27,1 - 140,3X_1 + 76,6X_1^2 - 62,8X_2 + 71,2X_2^2 - 95,0X_3 + 9,4X_3^2 + 8,4X_1X_2 + 104,7X_1X_3 - 47,0X_2X_3 \quad (3)$$

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta para o modelo de previsão de milho residual no preparo de pipoca. A partir do modelo quadrático gerado podem-se determinar as coordenadas críticas do sistema utilizando a primeira derivada da equação para cada fator quando o mesmo tende a zero, ou em outras palavras, a região onde a resposta tende a zero na curva. A resolução da equação apresenta um ponto crítico com um tempo de 3,7 minutos e uma quantidade de óleo de aproximadamente 4,0 colheres em fogo médio (2,5). Nestas condições a resposta obtida é de -47,3 para a variável dependente. Como se trata de um valor negativo e impossível de ser obtido experimentalmente, a equação e a superfície de resposta podem ser utilizadas para se prever uma condição onde a quantidade de milho residual seja a mais próxima possível de zero. Entretanto, avaliando-se a equação e a superfície de resposta pode ser obtida uma condição quando o valor da resposta se aproxima ao máximo de zero. Desta forma, a condição ideal neste trabalho pode ser dada para a seguinte combinação de valores dos fatores: Tempo de 3,0 minutos; 3,0 colheres de óleo; Fogo médio. Para estas condições, o valor da quantidade de milho residual é de aproximadamente 0,2. Desta forma, essa pode ser utilizada como condição de preparo. Após essa etapa, se faz necessária uma avaliação para determinar se o modelo desenvolvido possui significância estatística para o que foi desenvolvido.



**Figura 2.** Superfície de Resposta obtida a partir do planejamento experimental CCD na otimização das condições do preparo de pipoca.



### 3.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO MODELO

Algumas vezes o modelo matemático encontrado para os dados experimentais pode descrever de forma insatisfatória o domínio experimental investigado. Em virtude deste fato faz-se necessária uma avaliação estatística por meio da Análise de Variância (ANOVA). A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros estatísticos calculados. Por meio desta comparação é possível avaliar a significância estatística da regressão utilizada na previsão dos valores de milho residual em função do erro experimental indeterminado, como indicado pela equação 5.

$$\frac{MSQ_{regress\ \tilde{a}o}}{MSQ_{res\ \tilde{a}duo}} > F_{t\ \tilde{a}belado} \quad (5)$$

Assim, a significância do modelo foi testada por meio da razão entre a média da soma dos quadrados da regressão ( $MSQ_{reg}$ ) e a média dos quadrados da soma do resíduo ( $MSQ_{res}$ ), com conseqüente comparação desta variação utilizando Teste – F. O valor de F tabelado é de 4,2 para os graus de liberdade pertinentes à regressão ( $n-1 = 9$ ) e ao resíduo ( $n-1 = 7$ ). Assim, o valor de F calculado foi de 13,9 demonstrando a significância estatística do modelo desenvolvido para previsão da quantidade de milho residual no preparo de pipoca. Outra forma de se avaliar a adequação do modelo é avaliando se o mesmo possui ou não *Lack fo Fit* ou falta de ajuste. Essa avaliação é possível, pois foram feitas réplicas do ponto central do planejamento.

**Tabela 3 .** Análise de Variância (ANOVA) para avaliação do modelo desenvolvido para a superfície de resposta no preparo de pipoca em fogão.

Fatores	Estatística				
	SQ*	GL**	MSQ***	F <sub>valor</sub>	P <sub>valor</sub>
Intercepto	2,2.10 <sup>3</sup>	1	2,2.10 <sup>3</sup>	0,4	0,7
Tempo (X <sub>1</sub> )	2,7.10 <sup>5</sup>	1	2,7.10 <sup>5</sup>	45,2	0,0002
Quant. Óleo (X <sub>2</sub> )	1,2.10 <sup>5</sup>	1	1,2.10 <sup>5</sup>	20,4	0,002
Chama (X <sub>3</sub> )	3,1.10 <sup>4</sup>	1	3,1.10 <sup>4</sup>	5,2	0,05
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	9,1.10 <sup>4</sup>	1	9,1.10 <sup>4</sup>	0,006	0,005
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	7,8.10 <sup>4</sup>	1	7,8.10 <sup>4</sup>	0,008	0,007
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	1,4.10 <sup>3</sup>	1	1,4.10 <sup>3</sup>	0,6	0,5
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	780,1	1	780,1	5,2	0,8
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	1,2.10 <sup>5</sup>	1	1,2.10 <sup>5</sup>	0,1	0,003
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,4.10 <sup>4</sup>	1	2,4.10 <sup>4</sup>	20,2	0,08
Falta de Ajuste	4,1.10 <sup>4</sup>	5	8,2.10 <sup>3</sup>	322,2	0,003
Erro puro	50,7	2	25,3	-	-
Modelo	7,4.10 <sup>5</sup>	9	8,2.10 <sup>4</sup>	13,9	0.00070
Erro	4,1.10 <sup>4</sup>	7	8,1.10 <sup>3</sup>	-	-
Total	7,8.10 <sup>5</sup>	16	4,9.10 <sup>4</sup>	-	-

\* Soma dos Quadrados;

\*\* Graus de Liberdade;

\*\*\* Média da soma dos quadrados.

Desta forma, pode-se concluir que o modelo descrito para preparo de pipoca possui significância para ser utilizado na previsão das condições finais de resposta para qualquer combinação das variáveis estudadas dentro dos limites experimentais estabelecidos.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho foi elaborado com o objetivo de utilizar planejamento CCD por meio de um experimento rápido e de fácil execução. Sendo adotado preparo de pipoca de fogão foi adotado como prática, e o planejamento utilizado para estabelecer as melhores condições experimentais de maneira multivariada, uma vez que caso a otimização fosse realizada de forma univariada a quantidade de experimentos seria muito grande, tornando a metodologia laboriosa. Com a utilização do planejamento experimental (apenas 17 experimentos), as melhores condições experimentais foram obtidas com economia de materiais, menor quantidade de resíduo gerado (em comparação com metodologias univariadas) e principalmente com economia de tempo. Além disso, este trabalho incentivou os alunos ao desenvolvimento do senso crítico de realização dos experimentos e da importância de se conhecer o sistema em estudo para elaboração e escolha dos parâmetros a serem estudados. Com relação ao preparo da pipoca, com este trabalho foi possível estabelecer uma condição exata para preparo do material, tendo em vista que os fabricantes não especificam em seus rótulos um modo exato de trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – Câmpus Nova Cruz pelo apoio financeiro concedido em relação às bolsas de iniciação científicas concedidas.

## REFERÊNCIAS

ANDERSON, M.J.; ANDERSON, H.P. **Applying DOE to microwave popcorn**. Statistical Tools for process improvement (1993). Disponível em: <[www.statease.com/pubs/popcorn.pdf](http://www.statease.com/pubs/popcorn.pdf)>. Acessado em 10 de Junho de 2012.

BEZERRA, M.A.; SANTELLI, R.E.; OLIVEIRA, E.P.; VILLAR, L.S.; ESCALEIRA, L.A. **Response Surface Methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry**. Talanta 76 (2008) 965 – 977.

BRERETON, R.G. **Applied Chemometrics for Scientists**, 1 ed. Londres; Ed. Wiley, 2007.

DE SOUZA, A.M.; POPPI, R.J. **Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I**. Química Nova 35 (2012) 223 – 229.

HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAN, R.L.; BLACK, W.C. **Análise Multivariada de Dados**, 5 ed. Porto Alegre; Ed. Bookman, 2005.

LUCAS, E.F.; MORILO, P.F.; COELHO, L.A.; DE SOUZA, R.F.V. **Aplicação de experimentos sobre densidade utilizando materiais caseiros no ensino de ciências exatas para alunos de ensino fundamental**. Disponível em:

<[http://www.enrede.ufscar.br/participantes\\_arquivos/E1\\_lucas\\_RE.pdf](http://www.enrede.ufscar.br/participantes_arquivos/E1_lucas_RE.pdf)>. Acessado em 26 de junho de 2012.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **25 anos de quimiometria no Brasil**. Química Nova, 29 (2006) 1401 – 1406.

SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J. **Avaliação de métodos quimiométricos na análise de solos**. Química Nova, 23 (2000) 547 – 556.