

Planejamento *split-plot* aplicado à otimização das condições de processo em CLAE - FR

Márcia C. Breitzkreitz* (PG), Isabel C. S. F. Jardim (PQ), Roy E. Bruns (PQ) mcb@igm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: CLAE, Planejamento *split-plot*, Otimização

Introdução

Estratégias de aleatorização restrita, como planejamentos com estrutura *split-plot* são de grande valia em otimizações de sistemas químicos nos quais o número de experimentos a ser realizado é alto e/ou um dos fatores é de difícil ajuste. Em planejamentos *split-plot*, fixa-se um nível de um fator ou a combinação de níveis dos fatores, chamados *main-plots* enquanto experimentos envolvendo a combinação dos níveis dos outros fatores, os *sub-plots*, são realizados aleatoriamente. Esta simplificação na rotina do laboratório é acompanhada, entretanto, da necessidade de um tratamento estatístico mais complexo. Neste trabalho, realizou-se um planejamento com estrutura *split-plot* para otimização das variáveis de processo (variáveis que podem ter seus níveis ajustados independentemente umas das outras) em uma separação de 10 compostos de uma mistura teste por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, modo Fase Reversa, CLAE-FR. Os *main-plots* foram formados pelos níveis da variável *tipo de coluna* (C8 e C18) e os *sub-plots* foram combinações dos níveis das variáveis *vazão* da fase móvel (0,3 e 0,5 mL/min) e *temperatura* (25 e 40 °C). A resposta utilizada foi o tempo de análise. Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu SCL 10 A, auto-injetor ($V_{inj} = 10 \mu\text{L}$), com detecção espectrofotométrica UV a 254 nm. As colunas empregadas foram C8 e C18, 15 X 0,46 cm, Wakosil com diâmetro de partícula de 5 μm .

Resultados e Discussão

Considerando que o tipo de coluna foi mantido fixo enquanto foram realizados experimentos envolvendo combinações dos outros fatores, existem duas fontes de variação experimental, uma devida ao *main-plot*, σ_{RZ}^2 , e outra devida ao *sub-plot* σ_e^2 . Estas variâncias são estimadas através de valores de interações envolvendo as replicatas. Além disto, como a replicação é realizada em blocos, existe também a variância σ_R^2 . Modelos estatísticos são construídos por Mínimos Quadrados Generalizados nos quais os coeficientes são dados por $\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{V}^{-1} \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^t \mathbf{V}^{-1} \mathbf{y})$ sendo

$$\mathbf{V} = \{J_n \otimes I_r\} s_R^2 + \{J_m \otimes I_{rp}\} s_{RZ}^2 + I_{mpr} s_e^2$$
 Os erros dos coeficientes do modelo matemático podem ser estimados através dos valores das raízes quadradas dos elementos da diagonal principal da

matriz de covariância $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{V} (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$. Os resultados foram tratados de duas maneiras : de acordo com estrutura *split-plot* e supondo completa aleatorização na realização dos experimentos, ou seja, de acordo com um planejamento fatorial 2^3 . Neste caso, existe apenas uma fonte de variação experimental, σ^2 . O modelo estatístico selecionado foi o bi-linear. A Tabela I apresenta a Análise da Variância, ANOVA para este modelo.

Tabela I: ANOVA para o modelo bi-linear, considerando a estrutura *split-plot* do planejamento.

Fonte Var.	SQ	v*	MQ
Replicatas	0,02	1	0,02
Main-plot	127,41	1	127,41
Erro main-plot	0,01	1	0,01 / (0,015**)
Sub-plot	485,48	3	161,827
Main-sub-plot	10,96	3	3,653
Erro sub-plot	0,26	6	0,043 / (0,037***)

SQ = Soma Quadrática, MQ = Média Quadrática, * número de graus de liberdade, ** $(SQR + SQ_{RZ})/v$, *** $SQ_e + SQ$ termos não incluídos no modelo).

As comparações dos valores dos coeficientes com seus erros indicaram que apenas o termo de interação coluna-vazão não foi significativo. Com o tratamento supondo aleatorização completa, obteve-se a mesma conclusão, ou seja, para este sistema, não há diferenças entre os dois tratamentos. Este resultado mostra que, em planejamentos fatoriais no quais um dos fatores é o tipo de coluna, esta não precisa ser trocada a cada novo experimento e o tratamento dos dados pode ser realizado supondo completa aleatorização, sem prejuízo dos resultados. Acredita-se que isto se deve ao fato de que a variável considerada *main-plot* apresenta um erro muito pequeno.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq