

DISEÑO DE EXPERIMENTOS: UNA INTRODUCCIÓN PRAGMÁTICA

VICTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO (@vigabalm)

PROF. ASISTENTE, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA – CENTRO DE INVESTIGACIONES EN
CATÁLISIS - UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Bucaramanga, Colombia

TABLA DE CONTENIDO

Presentación.....	6
CAPÍTULO I.....	7
INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	7
Definición básica y filosofía.....	7
El Diseño de Experimentos y el Método Científico.....	7
Diseño de Experimentos: definición y características principales	8
Metodología básica para realizar Diseños de Experimentos	9
Ejercicios	19
CAPÍTULO II.....	27
HERRAMIENTAS DE ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA PARA Diseño de Experimentos	27
Definiciones generales muy básicas.....	27
Precisión.....	27
Exactitud	27
Cifras significativas.....	27
Definiciones estadísticas esenciales.....	28
Población.....	28
Muestra.....	28
Estadístico.....	28
Parámetro	28
Herramientas de estadística descriptiva para Diseño dE experimentos.....	29
Máximo y mínimo.....	30
Rango.....	30
Media y promedio	30
Mediana.....	30
Moda.....	31
Varianza ($V(Y)$).....	31
Desviación estándar	32
Coeficiente de variación	32
Diagramas de tronco y hoja	33
Diagramas de dispersión.....	33
Diagrama de caja y bigotes	33
Diagramas de frecuencia o histogramas.....	39
Ejercicios	46

CAPITULO III	51
HERRAMIENTAS DE ESTADÍSTICA INFERENCIAL para diseño de experimentos	51
De histogramas a predicciones	51
¿De qué se trata la estadística inferencial?.....	51
¿Qué es una variable aleatoria continua?	51
¿Qué es una función de densidad de probabilidad continua?	52
¿Qué es una función de distribución acumulada -F(X)-?	52
Ejercicios sobre distribuciones de probabilidad continua.....	53
La Distribución Normal de Probabilidad	54
¿Qué es una Distribución Normal?	54
¿Qué propiedades interesantes tiene la Distribución Normal?.....	55
¿Qué es una Distribución Normal Estandarizada?	55
Ejercicios de aplicación de $N(0,1)$	57
Aplicación de la Distribución Normal de Probabilidad para el análisis de datos: supuesto de normalidad.....	59
¿Cómo se comprueba el Supuesto de Normalidad?.....	59
Ejemplo III.1: comprobación del supuesto de normalidad de un conjunto de datos	60
¿Qué hacer si los datos muestreados no siguen una distribución normal de probabilidad?	62
Ejemplo III.2 -interactivo-: determine si los datos del ejemplo III.1 pueden pertenecer a una población Log-Normal	63
La función de densidad de probabilidad de Weibull: una función inventada para describir cómo se quiebran los sólidos.....	63
Ejemplo III.3 -interactivo- determinación de los parámetros de una distribución de probabilidad de Weibull	64
Algunos conceptos para no olvidar	66
Muestreo aleatorio	66
Estadístico.....	66
Estimadores puntuales.....	66
Ejercicios	67
Distribuciones construidas a partir de la Distribución Normal.....	68
Distribución χ^2	68
Distribución t de Student.....	68
Distribución F de Fisher.....	70
Ejercicios sobre distribuciones χ^2 , t y F	70
CAPITULO IV	72

DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE UNA VARIABLE: CASOS 1¹ Y 2¹	72
¿Qué es un diseño experimental 1 ¹ ?.....	72
¿Qué es un Intervalo de Confianza?	72
Intervalos de confianza para la media	73
¿Cómo se construye un Intervalo de Confianza para $\mu^{\hat{P}}$	73
¿Cómo construir un intervalo de confianza para μ , si n < 30 y se desconoce σ^2 ?	76
Ejercicios	78
Sobre las pruebas de hipótesis de experimentos 1 ¹	80
Procedimiento para enunciar una prueba de hipótesis de un experimento 1 ¹	81
Casos particulares de pruebas de hipótesis sobre μ en experimentos 1 ¹	83
Método alternativo para las pruebas de hipótesis.....	87
Ejercicios de pruebas de hipótesis sobre la media poblacional de experimentos 1 ¹	90
Pruebas de hipótesis sobre la varianza.....	90
¿Cuál es el procedimiento para probar la hipótesis nula?.....	91
¿Cómo se hace un diseño 1 ¹ ? Análisis desde el punto de vista del DdE.....	96
Ejercicios de comprobación de los supuestos fundamentales para diseños 1 ¹	98
Sobre los diseños 2 ¹ o las comparaciones entre dos poblaciones	99
Ejercicios sobre diseños 2 ¹	105
Ejercicios sobre diseños 2 _D ¹	110
CAPÍTULO V	111
DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE UN FACTOR CON MÚLTIPLES NIVELES: A¹	111
¿Qué es un diseño de experimentos de una variable multiniveles: A ¹ ?.....	111
¿Qué modelo estadístico se emplea para probar hipótesis en un diseño A ¹ ?.....	111
¿Qué hipótesis se prueban en un diseño A ¹ ?	112
¿Cómo analizar el efecto de la variable de entrada sobre la variable respuesta en diseños A ¹ ?	112
¿Qué es el análisis de varianza?	113
¿Qué distribución estadística se emplea para un análisis de varianza?	113
¿Cómo se calculan los valores ms para un diseño A ¹ ?	114
Ejemplo: análisis de los resultados de un diseño A ¹	118
¿Qué pasa si el número de réplicas del diseño A ¹ no es homogéneo?	123
Ejercicios	128
CAPÍTULO VI	133

DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE UN FACTOR CON BLOQUEO DE UNA VARIABLE	
INTERFERENCIA: $A_{[B]}^1$	133
La técnica del bloqueo en el diseño de experimentos.....	133
Análisis de experimentos $A_{[B]}^1$	133
Procedimiento para el análisis estadístico de resultados de experimentos $A_{[B]}^1$ usando ANOVA.....	134
Ejercicios	141
CAPÍTULO VII	146
DISEÑO DE EXPERIMENTOS MULTINIVELES DE UN FACTOR CON MÚLTIPLES VARIABLES INTERFERENCIA.....	146
¿Cómo manejar la presencia de más de una variable interferencia?	146
¿Qué es un diseño de cuadro latino: $A_{[L]}^1$?	147
¿Cómo se diseña un cuadro latino?.....	147
Análisis De Los Resultados De Experimentos Obtenidos A Partir De Cuadros Latinos	148
Procedimiento Para El Análisis Estadístico De Resultados De Experimentos $A[L]1$	
Usando Anova.....	148
Ejemplo: análisis de resultados de un diseño $A[L]1$	152
Ejercicios	158
MANEJO DE TRES VARIABLES INTERFERENCIA: DISEÑO DE CUADRO GRECOLATINO $A[G - L]1$	161
PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS $A[G - L]1$ USANDO ANOVA (Niveles: A > 3, Excepto A = 6).....	162
Ejemplo: ANOVA para diseño $A[G - L = 5]1$	164
Ejercicios	166
CAPÍTULO VIII	169
DISEÑOS DE EXPERIMENTOS CON MÚLTIPLES VARIABLES PRINCIPALES:	
FACTORIALES ($\prod_{i=1; j=1}^{n;r} \check{\Psi}_i^{k_j}$)	169
¿Cuál es el sentido físico de las interacciones?	170
¿Cuál es la importancia de las interacciones en el diseño de experimentos?	170
¿Cómo se detecta la presencia de interacciones?.....	171
Ejercicio	172
Diseños Factoriales ($\prod_{i=1; j=1}^{n;r} \check{\Psi}_i^{k_j}$)	173

Análisis estadístico de resultados de experimentos de dos factores usando ANOVA.....	174
Ejemplo conceptual: ANOVA para un diseño factorial completo de una réplica	177
Ejemplo: análisis de un diseño factorial completo de dos factores	179
Ejercicios	188
Diseños Factoriales Generales.....	191
Ejemplo: análisis de un diseño factorial completo de tres factores.....	191
Ejercicios	200
CAPÍTULO IX.....	202
DISEÑO FACTORIAL 2^k COMPLETO	202
Usos y alcances de los diseños factoriales 2 ^k completos.....	202
Metodología para la planeación y análisis estadístico de diseños experimentales 2 ^k completos	203
Ejemplo: efecto de las variables de preparación de emulsiones de agua y aceite basadas en nanopartículas Janus sobre sus propiedades fisicoquímicas	206
Evaluación del modelo ANOVA para diseños 2 ^k por el método de los contrastes.....	214
Ejemplo: efecto de las variables de preparación de emulsiones de agua y aceite basadas en nanopartículas Janus sobre sus propiedades fisicoquímicas: análisis vía construcción de un modelo ANOVA.....	217
Ejercicios	222
CAPÍTULO X.....	225
COMPENDIO DE ALGUNOS ANÁLISIS SUPLEMENTARIOS PARA DISEÑOS ESTADÍSTICOS DE EXPERIMENTOS.....	225
Ejemplo: Aplicación de la prueba de Tukey	226
Ejemplo: desarrollo de un modelo de regresión para un diseño 3 ¹	228
Ejemplo: desarrollo de un modelo de regresión para un diseño 2 ³	230
Ejemplo: aplicación de la prueba de no aditividad de Tukey.....	232
REFERENCIAS.....	237

PRESENTACIÓN

Este libro surgió de las notas de clase del curso Análisis de Variables de Proceso de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander (UIS). A pesar de su nombre, el curso está enfocado en los fundamentos y aplicaciones de la estadística para el análisis de datos y diseño de experimentos. Por tanto, en un principio, el autor del presente texto debió aprender por sí mismo sobre estadística aplicada puesto que el tema no hacía parte del péñsum de Ingeniería Química cuando hizo sus estudios entre los años 1998 – 2003. De hecho, en general, tanto mi generación como las anteriores generaciones de ingenieros químicos de la UIS no contaban con un curso semejante y quizás hacen poco uso de herramientas estadísticas en su ejercicio profesional. Así las cosas, como autor me enfrenté al reto de aprender de estadística al tiempo que trataba de enseñarla. Esta situación, que creo que es común a muchos de mis colegas profesores novatos, como era yo en 2015, generó unas cuantas anécdotas de difícil olvido. Estoy seguro de que, por ejemplo, los estudiantes de aquel entonces recuerdan, ¡ojalá con una sonrisa!, aquellas tres semanas de cambios en la definición de alfa. Sin embargo, con el paso del tiempo, y como repitente permanente del curso, comencé no solo a darme cuenta de la enorme utilidad y riqueza de una formación en estadística aplicada, sino también de las ventajas de aplicar los principios que presentaba en clase a las investigaciones que desarrollo como miembro del Centro de Investigaciones en Catálisis de la UIS. Así, el material de esta obra corresponde no solamente a la repetición de conceptos presentados en libros de estadística valiosísimos y más completos que el presente, sino a un proceso de reflexión e interiorización de éstos logrado mediante la práctica del diseño y análisis estadístico de experimentos.

No quiero cerrar este texto sin agradecer a los estudiantes del curso de Análisis de Variables de Proceso quienes, a pesar de no hacer tantas preguntas como quisiera, me han puesto ocasionalmente en aprietos obligándome a profundizar sobre ciertos conceptos y sobre la mejor manera de exponerlos. También, agradezco inmensamente a aquellas estudiantes que durante los pasados cinco años han servido como auxiliares del curso: Carol Espinosa, María Juliana Reyes, Leidy Solano; Julieth García y Mery Hernández, por sus valiosos aportes y apoyo en las labores de enseñanza. Algunas de ellas, han hecho camino en la investigación siguiéndome la cuerda en la aplicación de la estadística para sus proyectos. Además, agradezco a los estudiantes de pregrado, maestría y doctorado que han creído en mis ideas y en la propuesta de apoyarse en la estadística para hacer su labor investigativa. Además, quiero manifestar mi agradecimiento a mi comadre, amiga y colega Natalia Corrales quien con empeño y entusiasmo me dio una mano con la revisión y edición final del texto.

Finalmente, mi más grande agradecimiento va a mi esposa Paula Liliana (Amore) sin cuya paciencia y amoroso apoyo no habría sido posible sacar el tiempo para escribir este libro.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

DEFINICIÓN BÁSICA Y FILOSOFÍA

EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y EL MÉTODO CIENTÍFICO

El diseño de experimentos (DdE) se enmarca en el método científico. Su esencia es la formulación de estrategias de medición experimentales que permitan obtener la máxima información posible sobre un proceso al menor costo operacional; i.e. tiempo, dinero, uso de equipos, entre otros. Apropiar este conocimiento es muy útil en Ingeniería Química y, en general, en cualquier campo del conocimiento donde el método científico se aplique.

Es importante recordar en qué consiste el método científico. Esto se resume en el diagrama mostrado en la **Figura 1**.

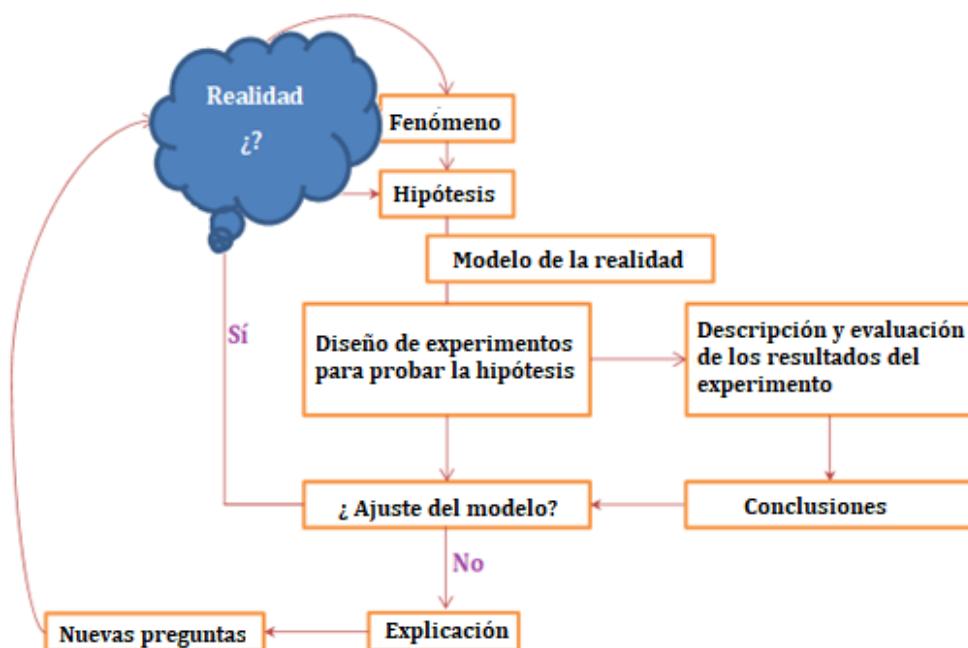


Figura 1. Esquema ilustrativo de las etapas método científico.

Este esquema muestra que el método científico exige la presentación de evidencia experimental para validar hipótesis formuladas al respecto de un fenómeno natural, de un proceso o de un problema que se quiera solucionar. Más específicamente, el método científico se cimienta en la recolección de datos **fiables** y **reproducibles** que puedan ser contrastados con las hipótesis postuladas. A diferencia de los enfoques dogmáticos, el método científico siempre lleva a nuevas preguntas que son más profundas y refinadas que aquellas con las que se inició una investigación. Es decir, el método científico es una herramienta de perfeccionamiento del conocimiento. En ingeniería, esto se traduce en el mejoramiento continuo y optimización de un proceso de una técnica o de un diseño y en últimas en innovación.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES

El Diseño de Experimentos es una herramienta o vehículo que permite contrastar hechos con hipótesis. Bajo esta consideración, conocer técnicas de diseño de experimentos que aporten evidencia sólida es muy importante. Las características fundamentales de un buen diseño de experimentos son: (i) **Sistematicidad**: los experimentos deben tener propósitos y alcances claros que sirvan para trazar una ruta lógica y coherente hacia la solución de un problema determinado; (ii) **Control**: las condiciones experimentales deben estar circunscritas a parámetros conocidos y controlables. Las variables por estudiar deben estar claramente identificadas y el modo de medirlas debe definirse de manera precisa; (iii) **Repetibilidad y reproducibilidad**: las medidas experimentales deben poderse replicar con las técnicas empleadas para su realización bajo condiciones iguales; a esto se le llama repetibilidad. Además, las medidas deben poder ser replicadas por investigadores externos usando instrumentos y técnicas semejantes a las que el experimentador usó. Por supuesto, las condiciones reportadas por el investigador original deben respetarse; esta es la definición de **reproducibilidad**. (iv) **Objetividad**: la evaluación de los datos experimentales debe hacerse con herramientas de análisis que permitan la máxima objetividad posible en las conclusiones alcanzadas. Las herramientas deben estar basadas en métodos rigurosos y modelos matemáticos libres de prejuic peaceamientos sobre los datos. ¡Nunca debe anteponerse la visión personal sobre la evidencia experimental! (v) **Refinamiento y optimización**: un buen diseño de experimentos siempre debe abrir nuevas preguntas y posibilidades de investigación que lleven a la perfección del conocimiento.

Existen dos maneras principales de diseñar buenos experimentos cumpliendo los postulados presentados arriba. La primera es la metodología clásica de diseño de experimentos también conocida como *un factor a la vez*. Esta es la metodología empleada por la mayoría de los investigadores. En ella, el investigador elige las **variables de interés** para su estudio, las cambia una a la vez y analiza los efectos de éstas sobre ciertas **variables respuesta** inherentes al experimento o proceso investigado. Esta metodología ha sido muy exitosa en la historia de la ciencia y en el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos. Sin embargo, es un método extremadamente intuitivo que requiere muchísima experiencia por parte del investigador para lograr resultados de máxima confiabilidad. La segunda metodología está basada en el diseño estadístico de experimentos. En contraste con la metodología clásica, el diseño estadístico de experimentos se basa en una serie de técnicas donde la combinación de diversas condiciones experimentales permite la generación de datos que pueden ser analizados por métodos estadísticos diversos. Estos métodos tienen la fortaleza de brindar una mayor objetividad a la hora de evaluar tanto las hipótesis planteadas al inicio del estudio como la calidad misma de la información recolectada. Además, los datos generados pueden ser sujetos también a los mismos métodos de análisis que se usan en la metodología clásica de diseño de experimentos. Comparativamente, las **técnicas estadísticas de diseño de experimentos** ofrecen la información más rica posible al menor costo (o esfuerzo) experimental. En este libro, el término **Diseño de Experimentos** se aplicará exclusivamente a esta técnica de experimentación y se mostrarán al estudiante sus fundamentos y aplicación en el análisis y solución de problemas de ingeniería química.

METODOLOGÍA BÁSICA PARA REALIZAR DISEÑOS DE EXPERIMENTOS

Para realizar diseños de experimentos es necesario saber leer. Leer aquí se entiende como: (i) la capacidad de identificar un problema a partir del conocimiento previo de principios y conceptos científicos apropiados; y, (ii) la capacidad de interpretar adecuadamente un texto u otra fuente de información de modo que se identifiquen las ideas principales y secundarias. En este caso, las ideas principales son las que guían las propuestas de solución del problema a resolver mientras que las secundarias sirven para argumentar al respecto de las ideas principales y aportar información adicional para contextualizar el problema abordado. El estudiante debe ser consciente que saber leer es la clave para resolver muchos de los problemas que se le presentan

tanto en este libro como en su carrera profesional. Una lectura bien hecha siempre conduce a identificar las variables involucradas en un fenómeno o problema determinado.

Además, es importante realizar algunas definiciones básicas ligadas al tema que se está abordando. La manera adoptada para hacerlo será a través de preguntas y respuestas.

¿QUÉ ES UNA VARIABLE?

En DdE, una variable es una característica catalogable o una propiedad medible.

¿QUÉ TIPOS DE VARIABLES HAY EN DdE?

La principal clasificación de las variables en DdE corresponde a: **variables de entrada** y **variables respuesta**. Se entiende por **variable de entrada** aquella cuyo efecto sobre el fenómeno o proceso se desea evaluar. Una **variable respuesta** es, por otro lado, aquella que puede ser cambiada debido a la acción de la variable de entrada. De esta manera, una variable de entrada es normalmente cambiada por el investigador de manera controlada mientras que una variable respuesta es el resultado medido al realizar el experimento. Alrededor de estas variables es que el investigador plantea sus hipótesis.

Ejemplo cotidiano de clasificación de variables

Hipótesis: Si subo la temperatura de llama del fogón (**variable de entrada**) hervirá más rápido el sancocho^{1*} (**variable respuesta**: tiempo para alcanzar el punto de ebullición del sancocho).

Es necesario decir que todo experimento lleva siempre asociado a él una serie de variables de entrada no controladas o de escaso control por parte del experimentador. A estas variables las llamaremos: **variables interferencia** y, por lo general, son fuente de error**² experimental. En el **Capítulo VI**, se introducirá la **técnica del bloqueo**; una de las más importantes del DdE, que permite sustraer el error generado por las variables interferencia durante la experimentación a la hora de evaluar los **efectos** generados por las **variables principales** sobre las **variables**

¹ *Sancocho: sopa espesa tradicional en Colombia preparada con uno o más tipos de carne y bastimento.

² **No debe entenderse el término error experimental como sinónimo de equivocación o de malas prácticas de medición. En el contexto del diseño de experimentos, el error experimental está asociado con las desviaciones en los resultados de un experimento debidas a aquellas variables que no se pueden controlar.

respuesta. La Figura 2 presenta un diagrama de bloques que ilustra la manera en que se asocian las variables para el análisis y formulación de un diseño de experimentos.

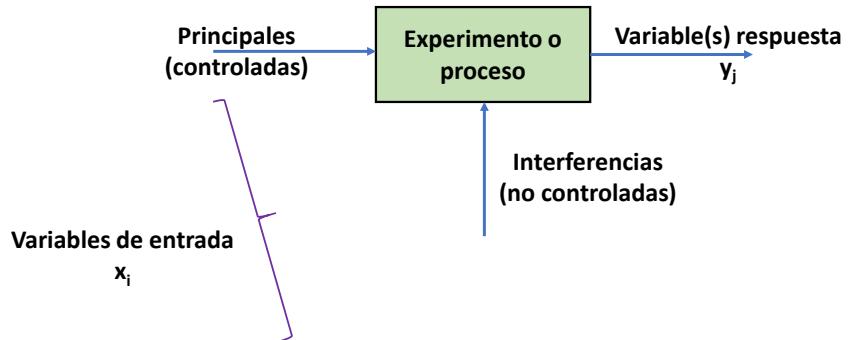


Figura 2. Diagrama de bloques para ilustrar la relación entre variables y procesos en diseño de experimentos.

Por otro lado, es importante aprender a hacer las siguientes distinciones sobre la naturaleza de las variables. Primero, las variables de entrada o de respuesta pueden ser cuantitativas o cualitativas. Una variable cuantitativa es aquella que puede medirse con una escala numérica estandarizada. Una variable cualitativa es aquella que está sujeta a una clasificación que puede o no estar asociada con una escala numérica. Tanto las variables cuantitativas como las cualitativas pueden ser de carácter aleatorizable o no aleatorizable. Las variables cuantitativas son comúnmente de carácter aleatorizable pues pueden asumir cualquier valor numérico en el conjunto de los números reales. Así, variables como la temperatura, presión, concentración de un compuesto o elemento en una mezcla son frecuentemente aleatorizables. Sin embargo, el lector debe tener presente que el principal factor que define si una variable es aleatorizable es la posibilidad de seleccionar valores de ésta a partir de una población determinada. De la identificación adecuada de los tipos de variable que intervienen en problema ingenieril depende directamente la comprensión, análisis y conclusiones que se plantean sobre el mismo.

EJEMPLO I.1: Identificación y clasificación de variables

Como ingeniero responsable de la operación de la unidad de hidrotratamiento (HDT) catalítico de una refinería, la gerencia le solicita hacer un plan experimental para determinar las condiciones de temperatura, flujo y presión necesarias para operar el proceso con la más alta eficiencia posible. La unidad de HDT se ilustra a continuación:

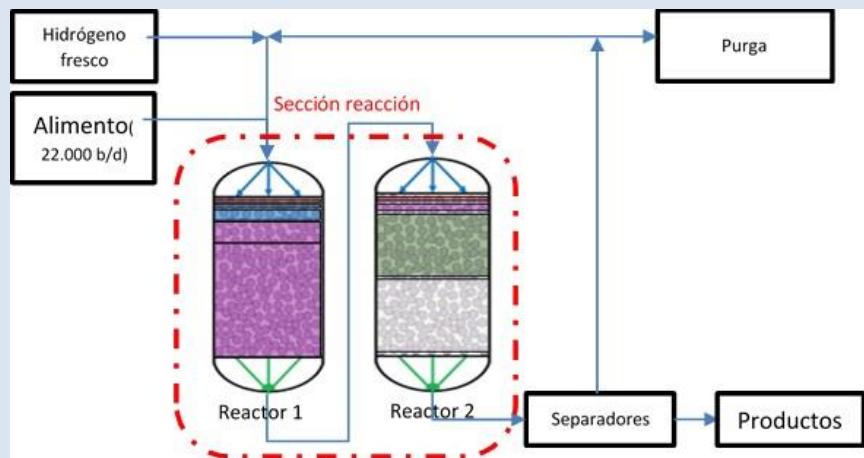


Figura 3. Diagrama de una unidad de hidrotratamiento. Imagen adaptada de [1].

El objetivo del HDT es eliminar contaminantes presentes en los cortes de refinería, tales como: azufre, nitrógeno y metales. Para su propuesta, usted debe considerar que las reacciones de eliminación de estos contaminantes ocurren en los dos reactores del diagrama. Identifique en esta situación las variables que intervienen y su naturaleza.

Solución

Dividiremos la solución en una serie de pasos básicos.

PASO 1: COMPRENSIÓN DE LECTURA

El primer paso es la identificación de la información clave en el enunciado. Para ello, se desglosa éste frase por frase. Abajo, se resaltan las ideas importantes que sirven para plantear la solución. Por otro lado, aquellas frases y palabras de menor importancia aparecen tachadas. “~~Como ingeniero responsable de la operación de la unidad de hidrotratamiento (HDT) catalítico de una refinería, la gerencia le solicita~~ hacer un plan experimental ~~para determinar las condiciones de temperatura, flujo y presión necesarias para operar el proceso con la más alta eficiencia posible.~~”

En este párrafo está encerrada gran parte de la información clave en la solución del problema.

Se presenta el sistema por estudiar: la **unidad de hidrotratamiento**.

Se describe el objetivo del ejercicio: hacer un plan experimental.

Se enuncian las variables de entrada del sistema: **temperatura, flujo y presión**, y la variable respuesta: **eficiencia**.

La **temperatura**, el **flujo** y la **presión** son **variables cuantitativas y aleatorizables**. Por tanto, desde el punto del diseño de experimentos, se podría *a priori* considerar un diseño donde se puedan evaluar sus efectos sobre la variable respuesta: **eficiencia**. A continuación, se continúa desglosando el enunciado:

“A continuación se presenta un **diagrama** de la **unidad de hidrotratamiento**:

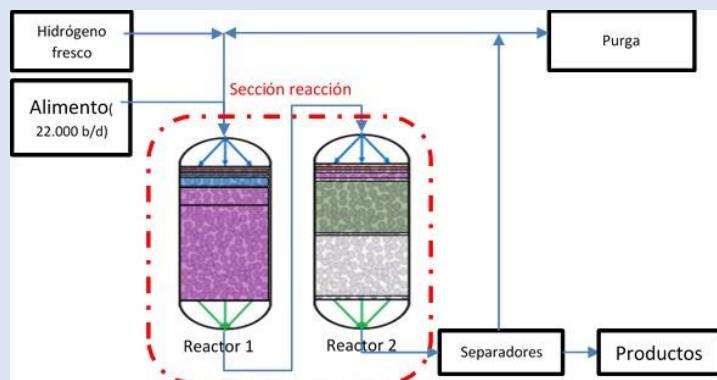


Figura 3 diagrama de una unidad de hidrotratamiento. Imagen adaptada de [1].

El diagrama del sistema es otra pieza clave en la solución del problema ya que señala algunas de las condiciones necesarias para plantear un diseño experimental apropiado. En particular, un acercamiento al diagrama permite ver que la unidad está compuesta de dos reactores. La entrada del alimento al sistema se hace por el **Reactor 1** y es única. El producto de este reactor es enviado al **Reactor 2**; de donde sale la corriente de producto final. Es importante notar aquí que, en el contexto del diseño experimental, tendríamos una nueva variable **cualitativa no aleatorizable**: el **reactor** donde se realiza el proceso. En principio, la variable **reactor** tendría **dos niveles** y sería otra **variable de entrada** en el diseño experimental. Después de lo anterior, seguimos con la interpretación del enunciado:

“El **objetivo del HDT** es **eliminar** contaminantes presentes en los cortes de refinería, tales como: **azufre, nitrógeno y metales**. Para su propuesta, usted debe considerar que las reacciones de eliminación de estos contaminantes ocurren en los **dos reactores** del diagrama.”

Este párrafo da más información sobre el proceso. Del texto, aparecen resaltadas pero tachadas: **objetivo del HDT**, **eliminar** y **azufre, nitrógeno y metales**. La razón para tachar esta información es porque no debe olvidarse que la eliminación de azufre, nitrógeno y metales son expresiones de la variable respuesta: **Eficiencia**. Por otra parte, el hecho que se solicite

considerar los **dos reactores** indica que se deben tomar como niveles de la variable interferencia: **reactor**.

PASO 2: RESUMEN DE LA INFORMACIÓN CLAVE

Es muy recomendable resumir la información obtenida en el paso 1, así:

Tabla 1. Análisis de las variables de proceso.

Variables de entrada identificadas		
Tipo	Descripción	Niveles*
Cuantitativas aleatorizables	Temperatura (T)	Por definir
	Flujo (F)	Por definir
	Presión (P)	Por definir
Cuantitativas no aleatorizables	----	----
Cualitativas aleatorizables	----	----
Cualitativas no aleatorizables	Reactor	Reactor 1 (R1) y Reactor 2 (R2)

Variables respuesta identificadas	
Descripción general	Descripción específica
Eficiencia (E)	Eficiencia para eliminar: Azufre (E_S) Nitrógeno (E_N) Metales (E_M)

*Valores que puede asumir la variable durante el experimento.

EJEMPLO I.2.

Una variedad de polímeros perflorados fueron usados como recubrimientos sobre muestras de superficies de mármol, arenisca y piedra caliza provenientes de soluciones de dióxido de carbono supercrítico. Estos polímeros son protectores ideales para infraestructura civil debido a que convierten en hidrofóbicas las superficies sobre las que son aplicados. Además, previenen la penetración de la lluvia ácida al interior de las construcciones y por tanto evitan el deterioro de los minerales mencionados antes. En una investigación [2], se midieron las difusividades efectivas del vapor de agua a través de piedras recubiertas con polímeros protectores y sin recubrir en función de la cantidad de polímero aplicado por unidad de área. Un análisis del transporte difusivo del agua a través de las piedras permitió estimar la profundidad de penetración de los polímeros en las piedras y los porcentajes de bloqueo de

sus poros en función de la superficie recubierta con el polímero. Se observó que las profundidades de penetración dependían fuertemente del tamaño promedio y de la porosidad de las piedras.

Texto traducido por Luis Ángel Pinilla Monsalve de: F. E. Hénon – R. G. Carbonell – J. M. DeSimone, *Effect of Polymer Coatings from CO₂ on Water-Vapor Transport in Porous Media*, AIChE J., 48, 2002, 941-952 [2].

Identifique en esta situación las variables que intervienen y su naturaleza.

SOLUCIÓN/ PASO 1: IDENTIFICACIÓN DE TÉRMINOS CLAVE Y REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA

Una variedad de poliéteres perfluorados fueron usados como recubrimientos sobre muestras de superficies de mármol, arenisca y piedra caliza provenientes de soluciones de dióxido de carbono supercrítico. Estos polímeros son protectores ideales para infraestructura civil debido a que convierten en hidrofóbicas las superficies sobre las que son aplicados. Además, previenen la penetración de la lluvia ácida al interior de las construcciones y por tanto evitan el deterioro de los minerales mencionados antes. En una investigación [2], se midieron las difusividades efectivas del vapor de agua a través de piedras recubiertas con polímeros protectores y sin recubrir en función de la cantidad de polímero aplicado por unidad de área.

Un análisis del transporte difusivo del agua a través de las piedras permitió estimar la profundidad de penetración de los polímeros en las piedras y los porcentajes de bloqueo de sus poros en función de la superficie recubierta con el polímero. Se observó que las profundidades de penetración dependían fuertemente del tamaño promedio y de la porosidad de las piedras.

Como palabras asociadas con variables de entrada podemos notar: poliéteres perfluorados, mármol, arenisca y piedra caliza, cantidad de polímero aplicado por unidad de área (densidad superficial del polímero), superficie recubierta con el polímero, tamaño promedio y porosidad de las piedras. De esta lista, el tipo de poliéter y el tipo de piedra serían variables principales; i.e., aleatorizables. Por otra parte, la porosidad y tamaño promedio de las piedras serían variables interferencia; i.e., no aleatorizables o sin control por parte de los investigadores. Las palabras asociadas con variables de salida son: hidrofobicidad; que proviene de superficies hidrofóbicas, difusividades efectivas, profundidad de penetración de los polímeros, porcentajes de bloqueo de los poros. Con esta información se pueden armar los siguientes

esquemas en torno a experimentos o procesos identificados en el texto. Los procesos están, por supuesto, ligados a acciones o verbos; aunque en algunos casos ello no sea explícito.

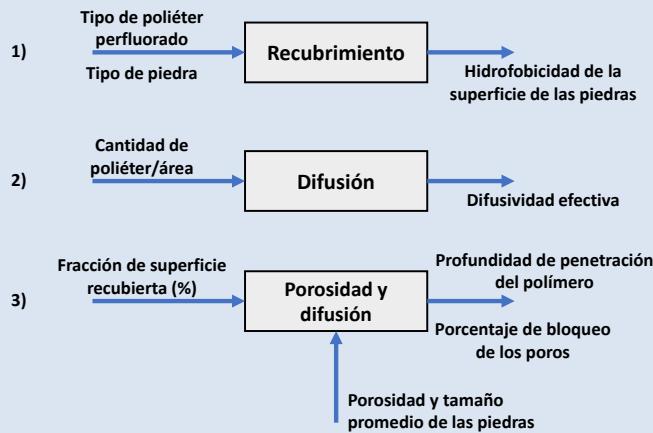


Figura 4. Identificación de términos clave y representación esquemática

PASO 2: JERARQUIZACIÓN Y CONDENSACIÓN DE LA INFORMACIÓN

Los diagramas planteados en el paso anterior se organizan de manera jerárquica de acuerdo con sus semejanzas. Además, se identifican las variables que, aunque hayan sido mencionadas, no se midieron:

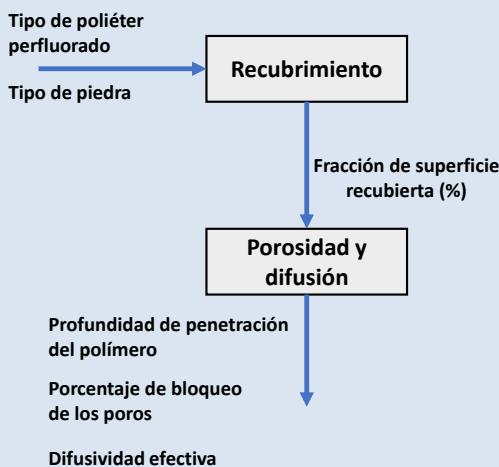


Figura 5. Jerarquización y condensación de la información.

El diagrama anterior se puede condensar aún más notando que el bloque **Porosidad y Difusión** está implícito en la realización del proceso de **Recubrimiento** llevado a cabo por los investigadores. Por tanto, toda la información se puede consolidar en un diagrama centrado en el proceso de **Recubrimiento**, así:

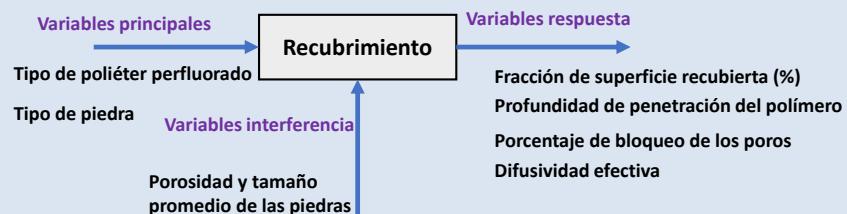


Figura 6. Proceso de recubrimiento.

PASO 3: RESUMEN DE LA INFORMACIÓN

La información se puede resumir de acuerdo con un cuadro semejante al planteado para el Ejemplo Conceptual No. 1

Tabla 2. Análisis de las variables de proceso.

Variables de entrada		
Tipo	Descripción	Niveles
Cualitativa aleatorizable	Tipo de poliéter perflorado Tipo de piedra	No definidos Mármol, arenisca y piedra caliza
(interferencias)		
Cuantitativa no aleatorizable	Tamaño promedio de las piedras	No definidos
	Porosidad de las piedras	No definidos
Variables respuesta		
Descripción general		Descripción específica
Difusividad efectiva	Propiedad fisicoquímica calculada	
Fracción de superficie recubierta (%)	Propiedad por calcular a partir de medidas realizadas	
Profundidad de penetración del polímero	Propiedad por calcular a partir de medidas realizadas	
Porcentaje de bloqueo de los poros	Possible definición: $\frac{\text{No.de poros finales}}{\text{No.de poros iniciales}} \times 100$	

DISCUSIÓN ADICIONAL SOBRE LA SOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE INGENIERÍA.

El ejercicio de identificar y clasificar variables para diseñar experimentos hace parte de la estructura del método científico. Respecto a este último, puede decirse que también es una herramienta invaluable para la solución de problemas científicos e ingenieriles.

De acuerdo con Fogler y LeBlanc [3], la resolución de problemas de ingeniería puede afrontarse de manera sistemática con el empleo de la heurística siguiente:

→ Definir el problema:

Es la etapa base de la heurística. Comprende el realizar una lectura apropiada de toda la información que se conozca sobre el problema. Se revisan tanto los conceptos emitidos por otras

personas familiarizadas o conscientes del problema y sus implicaciones como los fundamentos teóricos y conceptuales que estén implicados en la explicación y posible solución del problema. No es una etapa fácil pues exige una reflexión profunda sobre toda la información mencionada antes. Además, es aquí donde se debe hacer la definición de **variables de entrada** cuyos **efectos** se desean evaluar. A lo largo de una investigación, la definición del problema es constantemente evaluada y, de ser necesario, reformada con base en la evidencia que se va recolectando.

→ **Generar posibles soluciones:**

Si la definición del problema es lo suficientemente precisa y atinada, esta etapa se caracterizará por una gama amplia de alternativas de solución. Tales alternativas parten de **hipótesis**. Fogler y LeBlanc [3] explican diversas técnicas para facilitar la generación de ideas para la solución de problemas. Dentro del contexto de este libro, esta etapa se refleja en la escogencia apropiada de las **variables respuesta** sobre las que espera un comportamiento de acuerdo con las **hipótesis** planteadas y en **correlación** con los **efectos** ejercidos por las **variables de entrada** seleccionadas durante la **definición del problema**.

→ **Decidir sobre cuál alternativa de solución implementar:**

En esta etapa, se analizan conjuntamente las ventajas y desventajas de las alternativas de solución consideradas con la disponibilidad de recursos físicos, espacio, tiempo y factores económicos que implicaría la implementación de cada una de las soluciones. Desde el punto de vista de las técnicas estadísticas presentadas en este libro, esta etapa comprende la **selección de un diseño estadístico experimental** adecuado tanto para las variables seleccionadas como para los niveles que se manejarían para cada una de ellas.

→ **Implementar:**

Es la etapa para poner *manos a la obra*. Se debe cumplir con las características de los diseños experimentales descritas antes (pág. 8). El proceso de ejecución de experimentos debe hacerse teniendo en cuenta una aleatorización del orden en que se llevarán a cabo estos. De este modo, se busca eliminar la presencia de errores sistemáticos en las mediciones.

→ **Evaluar:**

Una vez recolectada la información experimental, se realiza el análisis de ésta. Para los fines de este libro, se contemplan una serie de **técnicas estadísticas** que permiten **dilucidar** los **efectos**

de las **variables de entrada** sobre las **variables respuesta** del problema abordado. La etapa de evaluación debe llevar a sacar conclusiones claras sobre la verdad o falsedad de las hipótesis formuladas. De acuerdo con Fogler y LeBlanc [3], las siguientes preguntas deben guiar la etapa de evaluación: ¿Se resolvió realmente el problema?, ¿es la solución alcanzada la mejor solución?, ¿es la solución innovadora o es solamente una aplicación de principios y conceptos conocidos?, ¿es la solución ética, segura y ambientalmente responsable?

EJERCICIOS

1. Identifique y clasifique (elabore tablas como las de los ejemplos) de manera adecuada las variables implicadas en los siguientes enunciados. En adición, prepare un informe donde presente los fundamentos de ingeniería de los procesos estudiados.
 - (i) La verde promesa de los biocombustibles se ha ido tornando cada vez más gris [4]. Las causas de ello están ligadas a que grandes extensiones de tierras han sido taladas o están en riesgo de serlo para el monocultivo intensivo de plantas como la caña de azúcar. También, estudios sobre el ciclo de vida de algunos de los productos derivados de la biomasa [5] muestran que su impacto ambiental puede ser mayor al que tienen los combustibles fósiles. En adición, los biocombustibles presentan una composición química; alta concentración de insaturados, que los hace susceptibles a una rápida degradación de su poder calorífico. Para tratar de reducir el efecto negativo de la oxidación de insaturados, se deben agregar antioxidantes al biodiesel.

La escogencia de un antioxidante apropiado es un asunto crítico para la calidad del biodiesel. Orives et al. [6] trataron de optimizar la relación costo de antioxidante – calidad del biodiesel (**CQ-Index**) en función de la naturaleza del antioxidante: [butilhidroxianisol](#) (BHA, ver ficha técnica [7]), [butilhidroxitolueno](#) (BHT, ver ficha técnica [8]) y [tert-butilhidroquinona](#) (TBHQ, ver ficha técnica [9]) y de su concentración relativa en mezclas de biodiesel. Para sus experimentos, prepararon mezclas: (i) sin antioxidante; (ii) con un solo antioxidante; (iii) con dos antioxidantes en partes iguales; y, (iv) con los tres antioxidantes en partes iguales. Como restricción en sus experimentos, solamente pudieron usar biodiesel de aceite de soya y de cebo de cerdo.

(ii) De acuerdo con Aprem et al. [10], la vulcanización del caucho es un proceso químico de alta complejidad donde ocurren reacciones entre el caucho natural, azufre mineral y ciertos aditivos químicos; como, por ejemplo, los aceleradores. Gracias a las reacciones químicas que se llevan a cabo se produce un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del caucho natural (ver figura, abajo) y éste se transforma de un material suave y fácilmente deformable en uno muy fuerte y elástico.

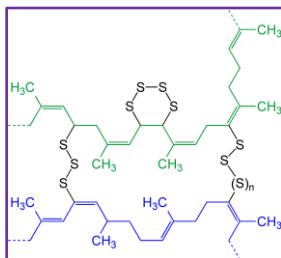


Figura 7. Entrecruzamiento de cadenas poliméricas en el caucho vulcanizado (tomado de [11]).

Se ha podido determinar que las propiedades del caucho vulcanizado dependen del tipo de acelerador, la estructura polimérica del caucho natural y la temperatura de vulcanización. En el estudio de Aprem et al. [10], se sintetizó un nuevo acelerador llamado DBT y se buscó probar su efecto sobre el módulo elástico, temperatura de transición vítrea y el grado de entrecruzamiento de la estructura polimérica del caucho vulcanizado. Los autores analizaron el efecto de tres temperaturas y de otros tres aceleradores de vulcanización; DCBS, MBS y TBBS, sobre las propiedades arriba mencionadas. Los experimentos se hicieron con un solo tipo de caucho natural. En el artículo, se usó la clásica metodología de variar un factor a la vez.

(iii) Un muy interesante proyecto UIS corresponde a la obtención de aceites esenciales (AAEE) por parte del CENIVAM [12]. El CENIVAM busca mejorar la extracción de estos aceites a partir de plantas como la palmarrosa (también conocida como limoncillo, en la Costa Caribe colombiana -ver foto, abajo-).



Figura 8. Planta de limoncillo. Tomado de [13].

Un aceite esencial es una mezcla de diversos compuestos orgánicos oxigenados entre los cuales los alcoholes le confieren olores característicos. Para el caso del AAEE de palmarrosa, el geraniol, ver ficha técnica [14] es el principal compuesto de interés para la fabricación de fragancias y otros productos. Sin embargo, durante el proceso de extracción de AAEE de palmarrosa, el geraniol está acompañado por una fracción importante de acetato de geranilo, ver ficha técnica [15], de menor valor comercial. Este último podría convertirse en geraniol mediante un proceso catalítico. Con este objetivo, el CENIVAM desarrolló un proyecto de investigación que buscó implementar un proceso catalítico continuo para convertir el acetato de geranilo en geraniol. Se decidió analizar el efecto de diferentes sólidos como: alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de calcio (CaO), y líquidos como HCl y KOH en la reacción. Estas sustancias se probaron como catalizadores y dado que se trató de una reacción en fase líquida, los sólidos se consideran catalizadores heterogéneos y los líquidos catalizadores homogéneos. Una restricción del estudio fue que los catalizadores se usaron por su disponibilidad inmediata y no por selección aleatoria. Además de lo anterior, se analizó el efecto de la temperatura en la reacción.

- (iv) Con el despertar de la conciencia global sobre las consecuencias negativas del cambio climático, tanto la comunidad académica como la industria han hecho inversiones importantes en el desarrollo de tecnologías para la reducción y aprovechamiento de emisiones de gases de invernadero. En el caso particular de los pozos y refinerías petroleras, estos están obligados a eliminar excedentes de gases combustibles livianos como metano, etano, propano y butano, denominados VOCs (Volatile Organic Compounds), mediante su combustión a altas temperaturas debido a las normas ambientales para su emisión y a que éstos tienen un mucho más alto potencial de invernadero comparados con el CO_2 . Sin embargo, esta solución tradicional es sólo un paliativo al problema principal y demanda una solución tecnológica que permita eliminar los VOCs a baja temperatura y alta selectividad hacia CO_2 . En respuesta a esta problemática, se plantea un proyecto para el desarrollo de una alternativa que permita realizar la combustión catalítica de VOCs. La figura que sigue muestra el modelo de un reactor catalítico de combustión;

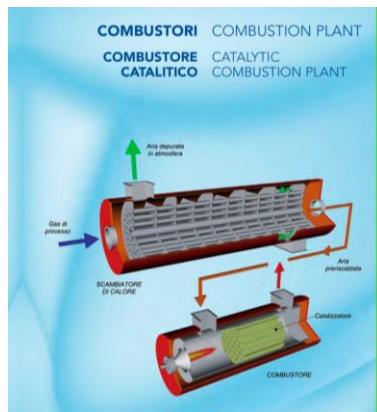


Figura 9. Modelo típico de un reactor catalítico de combustión. Tomado de [16].

La evidencia en la literatura permite postular la hipótesis de que el objetivo del proyecto se puede lograr con el desarrollo de materiales catalíticos basados en óxidos mixtos. La sintonización de tres de las propiedades clave de estos materiales: específicamente, el área específica, la capacidad óxido-reductora, y el tamaño de partícula, permitirá obtener los mejores valores de las variables respuesta del problema en términos de desarrollar un proceso de alta eficiencia.

- (v) Las zeolitas son materiales cristalinos con un altísimo nivel de organización. Gracias a ello, poseen redes porosas con tamaños que pueden llegar a la escala molecular (diámetros entre 0,3 y 1,0 nm). Además, su estructura química; basada en combinaciones de átomos de silicio y aluminio, les confieren una excelente reactividad frente a la conversión de múltiples compuestos químicos; como, por ejemplo, los hidrocarburos de la industria petrolera. Las principales aplicaciones de las zeolitas se encuentran en los campos de la adsorción y la catálisis heterogénea. De acuerdo con datos de [Wikipedia](#), al año se producen en el mundo tres millones de toneladas de zeolitas que se destinan principalmente a aplicaciones en las industrias: petroquímica, nuclear y del biogás, así como para usos cotidianos, como: diseño de sistemas de calefacción o aire acondicionado, aditivos en detergentes y construcción, entre otros.

La síntesis tradicional de zeolitas se realiza por la denominada ruta hidrotérmica y comprende una serie de etapas básicas que se caracterizan por el uso de grandes cantidades de solventes, surfactantes tóxicos, sales precursoras de aluminio y silicio de alto costo, así como la aplicación de etapas de alto consumo energético y tiempo. En adición, una vez completada la síntesis, se deben eliminar los surfactantes mediante un proceso de combustión a alta temperatura que produce emisiones de NOx y COx; compuestos estos problemáticos desde

el punto de vista ambiental. Como alternativa, se ha planteado el uso de la denominada síntesis mecanoquímica cuyas ventajas serían: la reducción drástica o eliminación total del solvente y una reducción significativa del tiempo de producción de la zeolita. El siguiente diagrama es una comparación entre los dos métodos:

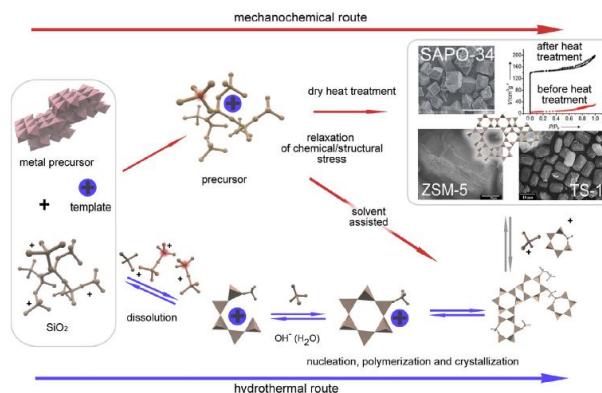


Figura 10. Representación esquemática del proceso de síntesis de zeolitas y de sus propiedades texturales: aspecto y porosidad. Tomado de [17].

De acuerdo con la figura, la propiedad de mayor interés de las zeolitas obtenidas en ambos casos es la porosidad: más precisamente, la distribución de tamaño de poro y el área superficial.

(vi) Las arenas feldespáticas; que constituyen aproximadamente 60% de la corteza terrestre y cuya producción anual supera los 18 millones de toneladas, son muy importantes para la manufactura de vidrios y cerámicos. Para la manufactura de estos productos, variables como la temperatura y concentración de impurezas son cruciales para las propiedades mecánicas y estéticas. La composición de una arena feldespática; purificada anteriormente por medios magnéticos, es presentada en el trabajo de investigación de Argüelles et al. [18]: Microclina ($KAlSi_3O_8$) = 35,7%; Albita ($NaAlSi_3O_8$) = 10,4%; Cuarzo (SiO_2) = 53,9%. De estos tres componentes, el feldespato es la fracción que no contiene cuarzo. Para la industria de los cerámicos, el interés es entonces obtener la mayor cantidad posible de feldespato de las arenas usadas como materia prima. En particular, se han diseñado procesos de flotación para separar el feldespato del cuarzo desde 1930. La siguiente imagen ilustra un proceso clásico de separación de feldespato por flotación:

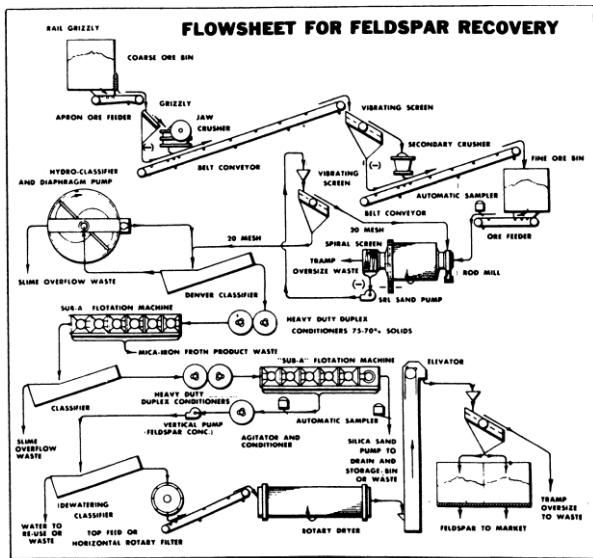


Figura 11. Proceso de recuperación de feldespato. Tomado de [19].

El mejoramiento de este proceso a lo largo de los años ha implicado el desarrollo de mejores equipos y la formulación de reactivos químicos que conlleven mayores tasas de recuperación. El mecanismo fisicoquímico del proceso de flotación envuelve fenómenos de ciencia de superficies y está dominado por una serie de equilibrios interfaciales entre las partículas de los minerales de la arena feldespática y los agentes químicos que actúan como tensioactivos.

En el artículo de Argüelles et al.[18], los autores buscaron optimizar el rendimiento del proceso de recuperación de feldespato mediante el análisis del efecto de las siguientes variables de proceso: la concentración de una amina y de ácido hidrofluorhídico y el pH. Por otro lado, los autores también estudiaron la velocidad de rotación del motor mezclador y el tiempo en el proceso de pre-acondicionamiento del feldespato en suspensión. En general, estas dos últimas variables estuvieron restringidas a condiciones ya establecidas en estudios anteriores. En adición, en el pre-acondicionamiento los autores decidieron emplear varios tamaños de partícula del mineral con el objeto de analizar su efecto.

Teniendo en cuenta la información presentada, determine:

- (A) los procesos a los que se hace referencia en el texto. Señale cuál(es) de ellos en específico se estudió(aron).

Respecto al (los) proceso(s) estudiado(s), identifique:

- (B) Las variables de entrada y respuesta.

(C) Las variables interferencia.

(vii) Una de las principales causas del deterioro de las carreteras es la acción del agua sobre las propiedades fisicoquímicas del material con que se construyen. En el caso de aquellas construidas con asfaltos; que son las más comunes en el mundo, el agua ataca la cohesión interna del material. Con el tiempo, el asfalto presenta baches, peladuras y hasta desprendimiento del suelo. Los asfaltos se elaboran a partir de mezclas que consisten normalmente en:

- (i) un conglomerado mineral compuesto de tres fracciones de partículas de tamaños (D_p) diferentes: (1) $D_p > 2\text{mm}$; (2); $0,063\text{mm} < D_p < 2\text{mm}$; y, (3) $D_p < 0,063\text{mm}$.
- (ii) Un bitumen o un derivado de éste que actúa como agente ligante y cuya función es darle cohesión al conglomerado mineral.
- (iii) Aditivos como: fibras, ceras, entre otros, que se usan para mejorar las propiedades mecánicas del material. En particular, la plasticidad y la resistencia a la fatiga suelen ser objeto de estudio, en este sentido.

Antes de usar un asfalto en la construcción de una carretera, éste debe pasar una serie de pruebas de laboratorio que certifiquen su calidad. Para poder llegar a mitigar el efecto negativo del agua se requiere, de antemano, el diseño de pruebas de laboratorio que permitan formular modelos para predecir el potencial efecto de la humedad en la vida media de los asfaltos. Para ello, los métodos deben ser capaces de tener en cuenta los efectos de la composición de la mezcla asfáltica, la temperatura, la carga vehicular a la que estará sometida la carretera (la cual viene dada por regulaciones gubernamentales) y las condiciones ambientales que están fuera del control del experimentador. De esta manera, no existe una única prueba de laboratorio que conduzca a la formulación de modelos sobre el efecto de la humedad en asfaltos, sino que cada una aporta al conocimiento global del problema dentro unas condiciones dadas.

Moreno-Navarro et al. [20] describen un estudio en el que se compararon dos métodos que evalúan el efecto del agua en asfaltos. Los métodos fueron: Inmersión-Compresión (siglas: NTL-162) y Sensibilidad al agua (siglas: UNE-EN 12697-12). A través de ellos, los autores midieron el efecto del agua en la resistencia de los asfaltos a esfuerzos de compresión (σ [=] **kPa**) y tensión (τ [=] **kPa**). La cantidad de agua en las mezclas de asfalto preparadas se expresó en términos de la fracción de burbujas de aire ($\epsilon_{\text{Air-void}}$ [=] %) que éstas contenían. Los autores probaron 33 muestras de asfaltos provenientes de dos lotes de preparación

diferentes por cada uno de los métodos seleccionados. Es seguro asumir que los investigadores no poseían control de los lotes empleados en sus análisis y que además su laboratorio solamente tenía acceso a los dos tipos de pruebas de laboratorio mencionados antes. En cambio, sí podían cambiar libremente la temperatura y la cantidad de agua adicionada a las muestras de asfalto – agua estudiadas.

2. Consulte los artículos siguientes e identifique las variables implicadas en los estudios presentados:
 - (i) “***Operando XAS and NAP-XPS studies of preferential CO oxidation on Co₃O₄ and CeO₂-Co₃O₄ catalysts***”, L. Lukashuk et al., [Journal of Catalysis 344 \(2016\) 1–15](#).[21]
 - (ii) “***Identifying and Tackling Emergent Vulnerability in Drug-Resistant Mycobacteria***”, J Padiadpu et al., [ACS Infectious Diseases 2 \(2016\) 592–607](#).[22]
 - (iii) “***High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide***”, D. Voiry et al., [Science 353 \(2016\) 1413-1416](#).[23]
 - (iv) “***The Manufacture of Gelatine***”, L.A. Thiele, Ind. Eng. Chem. 4 (1912) 446–451.[24]
3. Describa un fenómeno cotidiano y analice las variables que estarían implicadas en un diseño experimental que lo describa.
4. Realice una definición del problema de los malos olores en la ciudad de Bucaramanga y describa las variables por tener en cuenta para plantear una solución.

CAPÍTULO II

HERRAMIENTAS DE ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA PARA DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Una vez se define la metodología adecuada para la realización de un experimento (o proyecto), se procede con la ejecución de las pruebas respectivas y con la consiguiente recolección de datos. La **recolección de datos** es el propósito del **DdE** y los datos son el resultado de la experimentación y el sujeto de análisis que llevará a concluir y tomar decisiones al respecto de lo que se está investigando.

Este capítulo se centra en el primer paso hacia el análisis de datos; su descripción. Para ello, expondremos herramientas básicas de estadística descriptiva que permiten una evaluación preliminar pero bastante diciente sobre los experimentos llevados a cabo.

Dentro de este contexto, es necesario dar una serie de definiciones que se deben tener presentes en el ámbito del uso de la estadística en ingeniería y ciencias, en general.

DEFINICIONES GENERALES MUY BÁSICAS

Precisión

Para una serie de experimentos, se refiere a qué tan cerca se encuentran los resultados de una medición con respecto a otra cuando se hace una serie de mediciones entre sí, asumiendo que todas estas se hacen bajo las mismas condiciones.

Exactitud

Está ligada a la aceptación y uso de un patrón de medida previamente definido. Así, la exactitud se refiere a qué tan cerca está el valor de una medida experimental de aquel aceptado como real.

Cifras significativas

Es el número de cifras en una medición experimental al cual se le confiere significado físico. El número de cifras significativas está ligado directamente al instrumento de medición empleado. De este modo, si un termómetro tiene una escala de lectura de un decimal, reportar un valor de **50,09876°C** es irrealista y falso porque carece de sentido físico.

DEFINICIONES ESTADÍSTICAS ESENCIALES

POBLACIÓN

En el **DdE**, una población se refiere a todas las posibles mediciones u observaciones experimentales que pueden llevarse a cabo en un **espacio muestral**. En este sentido, para una variable cuantitativa, es frecuente que una población contenga un número infinito de valores. Las poblaciones son sujeto de **muestreo** por parte del investigador quien busca predecir sus propiedades usando técnicas de análisis estadístico adecuadas.

MUESTRA

Es una fracción de una población. En un experimento, corresponde a un conjunto de datos medidos considerando el DdE empleado. Para que se puedan emplear las técnicas estadísticas de análisis de datos, la recolección de muestras debe aleatorizarse. Esto obedece a que los modelos estadísticos emplean variables aleatorias y a que se busca minimizar la influencia de toda posible fuente de error sistemático.

ESTADÍSTICO

Se refiere a un valor numérico que resume alguna propiedad básica de una muestra. En general, el investigador siempre conoce el valor de los estadísticos; e.g., el promedio, la desviación estándar y el error experimental, y define cuáles emplear a su conveniencia y en coherencia con la estructura estadística de la población estudiada.

PARÁMETRO

Es un valor numérico que resume una propiedad de una población. En contraste con los estadísticos, los valores de los parámetros estadísticos asociados con experimentos en ingeniería (muy) raras veces se conocen. De hecho, el objetivo general de la **Estadística Inferencial** (**Capítulo III**) es realizar **predicciones** sobre **parámetros** (desconocidos) a través de **estadísticos** (calculados a partir de datos experimentales) haciendo uso de **funciones de densidad de probabilidad**. En general, los **parámetros** se simbolizan con **letras griegas** mientras que los **estadísticos** se simbolizan con **letras latinas**.

Ejemplos conceptuales

- Este semestre, la población de estudiantes del curso de Análisis de Variables de Proceso de la Escuela de Ingeniería Química consta de 150 estudiantes. El grupo O1 de la materia tiene 37 estudiantes que son una muestra de esta población. Los estudiantes de estos cursos hacen parte de la población de estudiantes de Ingeniería Química y son una muestra de los mismos.
- Un ingeniero investiga la influencia de la temperatura en un proceso de producción de azúcar. Decide hacer experimentos a 80, 95 y 112°C. Estos valores se encuentran dentro del intervalo: 70 – 130°C, que se consideran seguros para el proceso. Definir la población y la muestra. ¿Cuál es el tamaño de la población? ¿Cuántas muestras se pueden tomar?

Rta/ En este caso, la población son los valores de temperatura en el intervalo 70 – 130°C. La muestra tomada por el ingeniero corresponde a los valores de 80, 95 y 112°C. Considerando que la temperatura es una variable cuantitativa continua, es posible teóricamente medirla en todo el intervalo planteado. El número de valores en este intervalo es infinito y, por tanto, la población tiene, en principio, tamaño infinito. Desde el punto de vista experimental, el tamaño de esta población depende del número de cifras significativas que da el instrumento de medición empleado. Por ejemplo, si el ingeniero posee un termómetro para sus experimentos, las cifras significativas están ligadas a la escala de un decimal. Por tanto, la población tendrá un tamaño de: $(130 - 70) \times 10 = 600$. Es posible entonces tomar por lo menos 600 muestras de esta población sin considerar un proceso de combinatoria (!).

HERRAMIENTAS DE ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA PARA DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Las herramientas de estadística descriptiva sirven para mostrar y resumir datos de una manera sistemática y para que se puedan sacar conclusiones sustanciales de los mismos. Estas herramientas son de dos tipos básicos: sumariales y gráficas. Las **sumariales** se refieren a **valores numéricos** que describen los datos. Entre éstas tenemos: **el máximo, el mínimo, el rango, el promedio o media muestral, la mediana y los cuartiles, la moda, la varianza, la desviación estándar y el coeficiente de variación**, entre otras. A continuación, se presentan sus definiciones:

MÁXIMO Y MÍNIMO

Como lo indican sus nombres, son los valores máximo (**Máx**) y mínimo (**Mín**) de un conjunto de datos.

RANGO

Se define como la diferencia entre los valores máximo y mínimo de un conjunto de datos; i.e., **Rango = Máx – Mín.**

MEDIA Y PROMEDIO

Se define para una población. Tiende a confundirse con el promedio y por tanto, en ocasiones, se denomina: **media poblacional (μ)**. Desde el punto de vista matemático, la media representa el **Valor Esperado o Esperanza Matemática $E(Y)$** de una **variable aleatoria (Y)**. El concepto de Esperanza Matemática es muy importante en estadística y de él se derivan importantes teoremas. Lo más usual en el campo del diseño de experimentos es que se desconozca la media, razón por la cual cobran muchísima relevancia el muestreo aleatorizado y la estadística inferencial, pues a través de ellos se pueden lanzar y probar hipótesis sobre μ a partir del análisis de las observaciones realizadas con el **cálculo de estadísticos** como el **promedio**. El **promedio**, también llamado en ocasiones media muestral, se define como la suma de todos los valores de los datos de una muestra (y_i) dividida por el número total de datos recolectados, n :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Para evitar confusiones, en adelante, usaremos solamente el término **promedio** en lugar de media muestral.

La media se define de la misma manera, pero la sumatoria se toma hasta N y se divide por N ; i.e., por el **número total de elementos de la población**.

MEDIANA

En una serie de datos, es justo aquel dato que se encuentra en la mitad del rango que los contiene. Para hallarla, los datos se ordenan en forma ascendente y se dividen en dos partes iguales. Cuando el **número de datos** de la muestra es **impar**, el valor de la mediana corresponde al dato

ubicado en la posición $(n + 1)/2$. Cuando el **número de datos** de la muestra es **par**, se deben encontrar los **dos datos** que se encuentran en la **mitad del rango** y se puede calcular la **mediana** como el **promedio de ellos**; i.e., la mediana es el valor ubicado en la posición:

$$\frac{\left(\frac{n}{2}\right) + \left(\frac{n}{2} + 1\right)}{2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Tanto el **promedio** como la **mediana** son **estadísticos** que describen **tendencias centrales**. Desde un punto de vista práctico, el promedio representa un punto de equilibrio entre los datos de una muestra. Este punto de equilibrio no se encuentra necesariamente en la mitad del rango de los datos. Por lo tanto, puede o no coincidir con la mediana.

Ligado al concepto de la mediana se encuentran los **cuartiles**. Un **cuartil** surge de dividir una serie de datos en cuatro partes iguales. Los cuartiles se designan ordenando los datos de menor a mayor. Así, el límite del **primer cuartil** cubre el **25%** de los datos –incluyendo el mínimo–, el límite del **segundo cuartil** cubre el **50%** de los datos (numéricamente, es la misma **mediana**), el **tercer cuartil** se refiere a los datos entre la mediana y el **75%** de los datos y el **cuarto cuartil** cubre el **25%** de los datos restantes y su límite es el máximo registrado.

MODA

Es el valor que más se repite en una serie de datos. Puede darse el caso de que una serie de datos no posea moda cuando ningún valor se repite. Si se tiene más de una moda, entonces el conjunto de datos se considera **Multimodal**. Sin embargo, rigurosamente, la moda sería igual a un conjunto vacío porque no habría un dato cuya frecuencia sea la máxima.

VARIANZA ($V(Y)$)

Junto con la media, la varianza es un concepto fundamental en estadística. La varianza describe qué tan alejado se encuentra un conjunto de datos de su media. Se define tanto para una población como para una muestra. **La varianza poblacional (σ^2)** se calcula con la siguiente expresión:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \mu)^2}{N} \quad (\text{Ecuación 3}).$$

Se emplea **Y_i** (en mayúscula) para hacer referencia a la población.

Para una muestra, la **varianza muestral** (**s²**) se calcula con la ecuación:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i)^2 - n\bar{y}^2}{n-1} \quad (\text{Ecuación 4}).$$

En estas ecuaciones, es importante identificar que la varianza consta de un numerador que es una suma de cuadrados y un denominador (**n-1**) que se conoce como grados de libertad (**v**). Estos dos términos son cruciales al momento de desarrollar los análisis de varianza que sirven para analizar los resultados de los diseños de experimentos que se tratarán más adelante. Para una muestra, siempre se cumple que **v = n - 1**.

DESVIACIÓN ESTÁNDAR

Es la **raíz cuadrada positiva** de la varianza. Tiene las mismas unidades que los datos de donde se calcula. La desviación estándar poblacional es: $\sigma = +\sqrt{\sigma^2}$ y la muestral es: $s = +\sqrt{s^2}$. **s** también se conoce por algunos autores como el **error estándar** [25].

COEFICIENTE DE VARIACIÓN

Si bien la varianza y la desviación estándar son los descriptores más empleados para la dispersión de un conjunto de datos, a menudo su interpretación no es tan directa como se desearía. Por ello, es aconsejable usar también el llamado **coeficiente de variación (%CV)** que expresa la relación entre la desviación estándar muestral o poblacional y la media o el promedio como el cociente respectivo de ambos calculado como un porcentaje. El coeficiente de variación también se denomina **porcentaje de error** [25].

El segundo tipo de herramientas de estadística descriptiva usada en **DdE** son las **gráficas**. De las múltiples representaciones gráficas posibles, aquellas que más se emplean son: **los diagramas de tronco y hojas, los diagramas de dispersión, los diagramas de caja y bigote y los histogramas**.

DIAGRAMAS DE TRONCO Y HOJA

Son una representación organizada de los datos y sirven para localizar rápidamente las posiciones de la mediana y los cuartiles. Además, con ellos se logra una identificación preliminar de la forma en que los datos se distribuyen. Para construirlos, basta arreglar los datos en dos grupos; uno es el tronco y el otro es la hoja. El tronco se construye con los dígitos del extremo izquierdo de los valores de las observaciones. Las hojas son los dígitos siguientes a los del tronco.

DIAGRAMAS DE DISPERSIÓN

Son gráficos representados en ejes cartesianos y en el cual un conjunto de datos se designa como la variable a representar en el eje de las abscisas (**eje x**) mientras que el otro conjunto de datos se asigna al eje de las ordenadas (**eje y**). En estadística, este tipo de diagramas ayuda a revelar si existe una relación funcional entre los dos conjuntos de valores. Sin embargo, el investigador debe usar su criterio para definir si la tendencia observada posee el carácter de una relación funcional o si simplemente se trata de una circunstancia fortuita. En otras palabras, en estadística hay que tener presente que una **correlación** no necesariamente implica **causalidad**. Un ejemplo clásico que ilustra este hecho es la correlación lineal hallada por Jahrgang entre la población del pueblo alemán de Oldenburg y el número de cigüeñas observadas en un período de siete (7) años [25].

Un tipo especial de diagrama de dispersión es aquel en el que se representan los **promedios** de diversas muestras usando **la desviación estándar como barras de error** de estos promedios. Estos gráficos también pueden extenderse para representar **intervalos de confianza para la media**. Cuando se usa el tiempo o el orden de ejecución de los experimentos como variable aleatoria independiente en un diagrama de dispersión, éste se llama serie de tiempo.

DIAGRAMA DE CAJA Y BIGOTES

Es un tipo de diagrama donde se representan la mediana, el primer y el tercer cuartil y cualquier dato atípico de la muestra medida. Estos diagramas son una representación estadística más robusta de los datos registrados en una muestra. Son más aconsejables que los diagramas de dispersión para hacer comparaciones múltiples. Una información adicional que se puede derivar de un diagrama de caja y bigotes es la detección de **datos atípicos**. Estos son aquellos cuyos valores se desvían fuertemente del conjunto de datos de la muestra. Partiendo del principio que

las mediciones experimentales se hicieron de manera correcta, los datos atípicos no deben rechazarse de manera tajante en una investigación pues pueden advertir de situaciones eventualmente problemáticas o cambios de paradigma. Para determinar si un valor experimental es atípico, se puede usar el siguiente procedimiento:

- 1) Calcular el **rango inter-cuartil** (RIC): $RIC = \text{Límite del tercer cuartil} - \text{Límite del primer cuartil}$.
- 2) Comprobar las desigualdades: **Valor atípico leve del límite inferior de los datos < Límite del primer cuartil} - 1,5*RIC**; **Valor atípico leve del límite superior de los datos > Límite del tercer cuartil} + 1,5*RIC**; **Valor atípico extremo del límite inferior de los datos < Límite del primer cuartil} - 3,0*RIC**; **Valor atípico extremo del límite superior de los datos > Límite del tercer cuartil} + 3,0*RIC**.

PASOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE UN DIAGRAMA DE CAJA Y BIGOTES

(Adaptado de[26])

1. Calcular la mediana y los cuartiles primero y tercero de la muestra. Señalar lo anterior con líneas horizontales para luego conectarlas verticalmente.
2. Encontrar el valor más grande de la muestra que no exceda 1,5*RIC por encima del tercer cuartil e igualmente hallar el valor más pequeño que no sea menor a 1,5*RIC por debajo del primer cuartil. Trazar líneas verticales desde los cuartiles hasta estos valores (bigotes). En la gráfica de arriba, se trazan los bigotes hasta los valores máximo y mínimo registrados para la muestra ya que estos están dentro de los límites asignados para datos atípicos leves.
3. Los puntos que excedan 1,5*RIC son atípicos y se grafican de manera individual.
4. El procedimiento anterior se repite tantas veces cuantas sea necesario cuando se desean comparar series de datos.

EJEMPLO II.1.

Resuma, mediante el uso de las herramientas de estadística descriptiva presentadas en esta sección, la siguiente serie de datos que corresponde a los tiempos empleados (en segundos) en una carrera de 100 m planos disputada por **algunos estudiantes** del primer semestre de 2016 del curso de Análisis de Variables de Proceso: 12,65; 12,43; 12,63; 13,19; 13,60; 13,13; 14,60; 16,06; 16,17; 16,32; 16,93; 18,42; 17,65; 17,77; 18,5; 18,23; 19,60; 17,98; 19,34; 18,50; 19,53; 19,93; 20,16; 19,44; 20,14; 23,00.

Rta/Las herramientas de estadística descriptiva sumariales para muestras presentadas hasta ahora son: máximo, mínimo, rango, promedio, mediana, cuartiles, moda, varianza, desviación estándar y coeficiente de variación. Antes de hacer los cálculos correspondientes es clave leer que en el enunciado se habla de algunos estudiantes; lo cual indica que vamos a analizar una muestra y no una población. El tamaño de esta muestra es **n = 26**.

Máximo = 23,00 s; **Mínimo** = 12,43 s; **Rango** = Máx. – Mín = 23,00 – 12,43 = **10,57 s**;

Promedio, $\bar{y} = (1/26) \times (12,65 + 12,43 + 12,63 + 13,19 + 13,60 + \dots + 19,44 + 20,14 + 23,00) \approx 17,50$ s.

Para la mediana, se deben primero ordenar los datos en forma ascendente o descendente. En forma ascendente, estos quedan así: 12,43; 12,63; 12,65; 13,13; 13,19; **13,60**; **14,60**; **16,06**; **16,17**; 16,32; 16,93; 17,65; **17,77**; **17,98**; 18,23; 18,42; 18,50; 18,50; 19,34; **19,44**; **19,53**; 19,60; 19,93; 20,14; 20,16 y 23,00. Para facilitar el análisis, los datos incluidos en cada cuartil se muestran sombreados. Los datos en la mitad de la serie son: 17,77 s y 17,98 s.

Por tanto, **Mediana** = $(17,77 + 17,98)/2 \approx 17,88$ s. **Cuartiles**: **Límite del primer cuartil** = $(13,60 + 14,60)/2 \approx 14,10$ s; **Límite del segundo cuartil** = Mediana $\approx 17,88$ s; **Límite del tercer cuartil** = $(19,34 + 19,44)/2 = 19,39$ s; **Límite del cuarto cuartil** = Máximo = **23,00 s**. **Moda** = 18,50 s que se repite dos veces. **Varianza muestral**, $s^2 = 1/25 \times [(12,65 - 17,50)^2 + (12,43 - 17,50)^2 + (12,63 - 17,50)^2 + (13,19 - 17,50)^2 + (13,60 - 17,50)^2 + \dots + (19,44 - 17,50)^2 + (20,14 - 17,50)^2 + (23,00 - 17,50)^2] \approx 8,25$ s^2 ; **Desviación estándar**, $s = +\sqrt{s^2} = \sqrt{8,25} \approx 2,87$ s. **Coeficiente de variación**, $\%CV = (2,87/17,50) \times 100 \approx 16,7\%$.

Ahora, elabore un diagrama de tronco y hojas y gráficos de dispersión y de caja y bigotes para representar los datos obtenidos y comente al respecto.

Rta/Para el diagrama de tronco y hojas, definiremos que el tronco corresponde a la parte entera de los datos y las hojas son las cifras decimales. De esta manera, se tiene:

12	43 63 65
13	13 19 60
14	60
16	06 17 32 93
17	65 77 98
18	23 42 50 50
19	34 44 53 60 93
20	14 16
23	00

En el diagrama de tronco y hojas se marcaron los valores para calcular la mediana con color verde.

Para elaborar el diagrama de dispersión, tomaremos los datos ordenados de manera ascendente y se graficarán en función de un contador numérico que representa el orden de llegada de los estudiantes. El gráfico se presenta en la Figura 12. Al respecto, se puede decir:

(a) Los estudiantes se distribuyen claramente en tres grandes grupos en función de sus tiempos. Los puntos de la gráfica donde se presenta un quiebre evidente (cambio notable de pendiente) sirven para clasificarlos cualitativamente. De este modo, La mayoría hizo un tiempo entre 16,06 s y 18,50 s. Este intervalo encierra el promedio del grupo ($\bar{y} \approx 17,50$ s). Los mejores estudiantes obtuvieron tiempos entre: 12,43 s y 13,60 s y los de menor desempeño deportivo obtuvieron tiempos entre 19,34 s y 23,00 s. Considerando las tendencias de la gráfica, se puede pensar que el resultado obtenido por el estudiante que ocupó el último lugar de la carrera sería atípico.

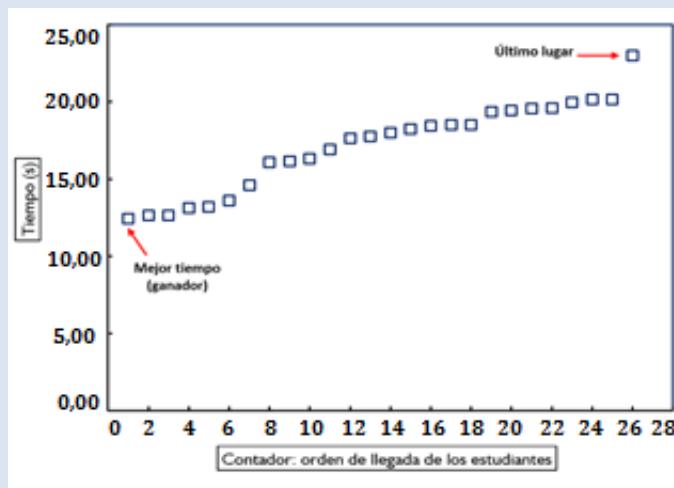


Figura 12. Gráfico de dispersión para la carrera de 100 m disputada por un grupo de estudiantes del curso análisis de variables de proceso (primer semestre de 2016).

Aunque las observaciones realizadas a partir del gráfico de dispersión son válidas, un diagrama de caja y bigotes provee información adicional de mucho interés, **Figura 13**.

El ancho de las cajas en este gráfico muestra la amplitud de cada cuarta fracción de los datos. Así, se ve que el primer cuartil es más ancho que el tercero. Esto indica que hay una mayor densidad de resultados allí. En términos de los datos que se están analizando, significa que hubo más estudiantes que registraron tiempos en el primer cuartil. Por otro lado, dado que las

anchuras de los cuartiles uno y tres difieren se puede inferir que la mediana y el promedio de los datos tienen valores diferentes. Más precisamente, comparando lo anterior con la anchura de los cuartiles, se puede afirmar (sin cálculos adicionales) que el promedio es menor que la mediana. Esta afirmación se demuestra fácilmente pues **Mediana = 17,88 s > $\bar{y} \approx 17,50$ s.** Por otra parte, se puede calcular el **$RIC = 19,39 - 14,10 = 5,29$ s** y a partir de él determinar si existen valores atípicos en la muestra. **Valor atípico leve del límite inferior de los datos** $< 14,10 - 1,5*5,29 \approx 6,17$ s y **Valor atípico leve del límite superior de los datos** $> 19,39 + 1,5*5,29 \approx 27,33$ s. De acuerdo con estos resultados, la muestra no posee datos atípicos pues el mínimo y el máximo son mayor y menor que los límites calculados, respectivamente.

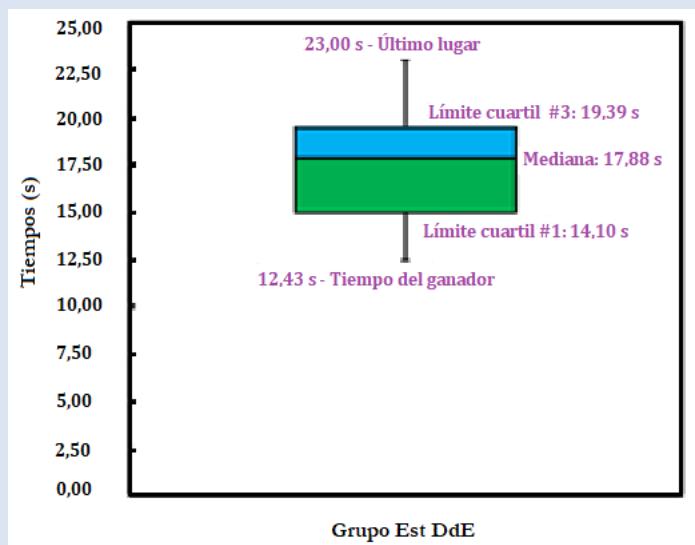


Figura 13. Gráfico de cajas y bigotes para la carrera de 100 m disputada por un grupo de estudiantes del curso análisis de variables de proceso (primer semestre de 2016)

Ejemplo conceptual interactivo sobre diagramas de caja y bigotes

Los diagramas de caja y bigote para las series de datos:

GrupoA = [7, 7, 7, 7, 7, 7, 7]; GrupoB = [1, 2, 7, 7, 7, 7, 7]; GrupoC = [7, 7, 7, 7, 9, 10, 12]; GrupoD = [1, 2, 7, 7, 9, 10, 12]; GrupoE = [0, 7, 7, 7, 8, 9, 22] se presentan en la siguiente gráfica:

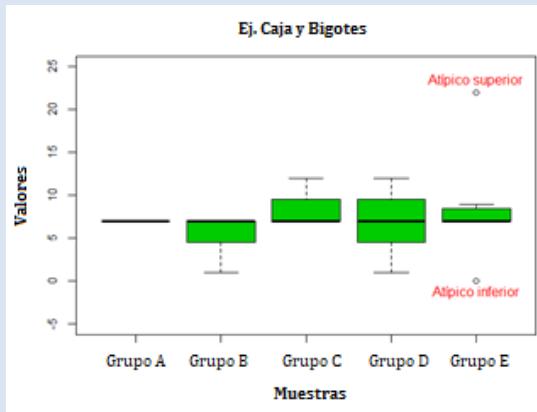


Figura 14. Gráfico de cajas y bigotes para la carrera de 100 m disputada por un grupo de estudiantes del curso análisis de variables de proceso (primer semestre de 2016)

En la gráfica:

- 1) Marcar los valores de los promedios, varianzas y desviaciones estándar para las series representadas. ¿Dónde se ubican en cada caso?
- 2) Comparar los valores numéricos de las series llamadas GrupoA, GrupoB, GrupoC y GrupoD con los diagramas de caja y bigotes respectivos. ¿Qué se observa respecto a la anchura de las cajas? ¿Qué se puede concluir respecto a la relación entre la dispersión de los datos y la anchura de estas cajas? De manera más general, ¿qué representa un diagrama de caja y bigotes?
- 3) Para la serie E: ¿Cuáles son los valores marcados como atípicos?, ¿son extremos o leves? ¿Cuál son los valores límite de los bigotes?, ¿de qué manera se construyó el diagrama en este caso?

Como nota final, debe decirse que el trazado de las cajas y los bigotes de un diagrama de caja y bigotes no es una ciencia exacta. Por tanto, diversos métodos pueden emplearse para ello. El que aquí se presenta, por ejemplo, difiere de aquellos que se sugieren en Wikipedia [27] y del procedimiento empleado por Excel. Para una discusión interesante al respecto, el lector puede referirse al artículo de Yoav [28]. En cualquier caso, lo más importante es que cuando se presente una gráfica de este tipo se especifique el procedimiento empleado para su elaboración y se acompañe de la integralidad de los datos con los que se elaboró.

DIAGRAMAS DE FRECUENCIA O HISTOGRAMAS

Otro tipo de gráfico importante en estadística descriptiva es el histograma o diagrama de frecuencia, cuyo principio de construcción es simple: registrar el número de veces que se repite un dato o conjunto de datos en una muestra. Un histograma da entonces una imagen de la forma en que los datos de la muestra se distribuyen. Así, de manera análoga a un diagrama de caja y bigotes, éste puede enseñar dónde los datos están más concentrados o dispersos. Muy interesante resulta el hecho que los histogramas son el puente entre la Estadística Descriptiva y la Estadística Inferencial; tema que se tratará en el siguiente capítulo.

¿Cómo se construye un histograma?

Por su naturaleza, la elaboración de un histograma es un ejercicio de clasificación de datos. Así, los datos se asignan sistemáticamente a unas categorías definidas por quien hace la clasificación; es decir, el investigador o el lector de este texto. Las categorías son siempre de naturaleza cualitativa, aunque pueden corresponder a intervalos numéricos. Los pasos para construir un histograma se pueden resumir así:

1. Definir las **categorías (intervalos de clase)** por emplear. En el caso de **intervalos numéricos**, se define un intervalo de datos de acuerdo con un criterio que se crea conveniente incluyendo los puntos inicial y final de los intervalos de clase. Por conveniencia, los intervalos de clase numéricos tienen ancho constante.
2. Determinar el número de datos que pertenecen a las categorías definidas; a este número se le llama **frecuencia**.
3. Calcular el cociente de las frecuencias con el número total de datos de la muestra (n); a esto se le llama **frecuencia relativa**. Se debe notar que la suma de las **frecuencias relativas** es igual a 1; de manera análoga, en ingeniería química, a la suma de las fracciones de una corriente.
4. Para **categorías numéricas**, se pueden calcular las **densidades relativas** de las categorías de datos. La **densidad relativa = frecuencia relativa/ancho de la categoría**. Lo más conveniente es definir un ancho de categoría constante. La densidad relativa puede ligarse a la probabilidad de obtener un valor dentro de una categoría respectiva [25].
5. Los cálculos anteriores se presentan en una tabla y se grafican en forma de barras cuya base es el ancho del intervalo y cuya altura es la frecuencia, la frecuencia o la densidad relativas, según convenga.

EJEMPLO II.2. Análisis de datos a través de un histograma

Más del 80% de los procesos químicos industriales implican el uso de un catalizador. Los llamados catalizadores heterogéneos son normalmente sólidos que actúan sobre reactivos en fase líquida o gas. Existen dos tipos principales de catalizadores heterogéneos; los másicos y los soportados. Un tipo común de catalizador soportado consiste en nanopartículas metálicas dispersas en un óxido inorgánico. Usualmente, el porcentaje en peso de las nanopartículas metálicas del material no supera el 5%. Los metales más empleados son: platino, paladio, oro, plata, níquel, cobalto, hierro, molibdeno, vanadio y cobre. Mientras que, entre los óxidos, los más frecuentes son: alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), aluminosilicatos y titania (TiO_2). En el trabajo titulado: “*Synergetic behavior of TiO_2 -supported $\text{Pd}(z)\text{Pt}(1-z)$ catalysts in the green synthesis of methyl formate*” [29], los autores analizaron el comportamiento de catalizadores soportados Pd-Pt en la reacción de oxidación parcial de metanol a metil-formiato. Este último es una importante molécula plataforma para la producción de compuestos de alto valor agregado.

Los autores encontraron que la eficacia de estos catalizadores en la reacción; expresada en términos de la conversión de metanol y de la selectividad a metil-formiato (la reacción también produce también gases indeseables como CO y CO_2), está ligada a la distribución de tamaño de partícula de los metales en la superficie del catalizador. A continuación, se presentan los datos de tamaño de partícula (nm) correspondientes a uno de los catalizadores preparados en el trabajo aquí citado:

7,5; 2,6; 2,2; 2,5; 2,0; 1,8; 3,1; 1,6; 9,2; 9,0; 9,8; 10,4; 10,5; 5,5; 6,6; 11,2; 11,7; 7,7; 3,5; 3,0; 2,7; 2,7; 9,8; 16,5; 13,4; 4,0; 11,0; 7,0; 14,6; 16,3; 19,1; 7,9; 6,6; 6,0; 5,2; 5,2; 3,7; 3,2; 3,4; 3,9; 3,6; 3,6; 20,2; 14,5; 7,2; 5,2; 11,1; 8,2; 7,9; 6,6; 5,7; 9,3; 13,6; 5,7; 6,6; 9,1; 5,5; 4,0; 15,9; 7,9; 6,8; 7,9; 9,5; 9,2; 6,2; 8,1; 5,2; 2,3; 2,9; 2,6; 3,4; 3,0; 6,2; 3,4; 2,9; 2,4; 2,8; 4,0; 5,9; 13,9; 10,5; 7,2; 12,9; 9,1; 7,2; 5,5; 3,3; 8,3; 7,7; 6,2; 3,8; 1,6; 1,7; 1,4; 15,8; 13,6; 8,7; 4,6; 6,8; 10,7; 6,2; 6,6; 5,5; 2,4; 2,0; 5,1; 5,2; 7,3; 7,2; 12,1; 5,8; 7,8; 4,6; 4,3; 5,9; 12,5; 6,7; 8,9; 7,4; 9,2; 10,3; 10,9; 6,0; 8,8; 4,6; 6,8; 2,2; 2,1; 3,0; 6,5; 2,7; 3,9; 4,5; 3,7; 2,9; 13,3; 9,5; 9,1; 4,8; 10,5; 4,1; 1,5; 10,5; 8,8; 10,0; 9,1; 4,5; 3,8; 5,3; 5,4; 7,2; 8,0; 7,4; 12,5; 18,2; 10,6; 9,2; 14,7; 5,7; 5,3; 8,7; 5,6; 5,8; 5,1; 10,7; 11,4; 5,9; 15,3; 9,7; 10,0; 3,4; 3,8; 5,5; 5,5; 7,7; 7,7; 6,3; 5,7; 6,5; 4,9; 4,6; 6,5; 5,3; 4,3; 5,3; 7,8; 8,2; 5,2; 5,4; 5,5; 11,5; 17,1; 10,0; 5,2; 8,2; 7,2; 6,1; 11,0; 15,4; 10,1; 14,3; 15,4.

Construir histogramas para los datos presentados y discutir el efecto de la selección del ancho de los intervalos de clase de éstos.

Rta/ Los pasos para construir un histograma son:

- (I) Definir el ancho de las categorías. Dado que el ejercicio pide que se investigue el efecto de este parámetro, se mostrarán cuatro posibilidades entre las que existen (ver: [Wikipedia](#) [30] para otras de ellas) y se procederá a comparar los resultados que se obtengan.

En todos los casos, lo primero que se debe hacer es una descripción estadística básica de la muestra tomada. Así, se calcula: tamaño de la muestra $n = 202$. **Máx.** = 20,2 nm; **Mín.** = 1,4 nm; **Rango** = $20,2 - 1,4 = 18,8$ nm. A continuación, se hallan los anchos de los intervalos de clase de acuerdo con los cuatro criterios escogidos:

1. El primer criterio que se usará para definir el ancho de los intervalos de clase (en inglés: *bins*) consiste en escoger arbitrariamente un número de terminado de *bins*. Si, en el ejemplo actual, se escogen **$k = 7 \text{ bins}$** , el ancho respectivo de éstos es: $h = \left[\frac{\text{Máx} - \text{Mín}}{k} \right]$, $b = [20,2 - 1,4]/7 = 2,7 \text{ nm}$.
2. Usando la regla de la raíz cuadrada: El número de bins es: $k = \sqrt{n} = \sqrt{202} \approx 14,2$. Para efectos de la elaboración del histograma, **k** debe ser un número entero. Por tanto, se acostumbra a aproximar el valor que resulte del cálculo al entero mayor. En este caso, **$k = 15$** . Usando este valor, $b = [20,2 - 1,4]/15 \approx 1,3 \text{ nm}$.
3. Si los datos se distribuyen de manera normal (ver [Capítulo III](#)), se puede usar la fórmula de Sturges: $k = 1 + \log_2 n = 1 + \log_2(202) = 1 + 7,7 \approx 8,7$. De aquí, se escoge **$k = 9$** . Con lo cual, $b = [20,2 - 1,4]/9 \approx 2,1 \text{ nm}$.
4. Usando la fórmula de Freedman y Diaconis, se calcula primero el ancho de los *bins*, $h = \frac{2 \times \text{RIC}}{\sqrt[3]{n}}$. Aquí, es necesario calcular el rango intercuartil de los datos; el lector puede comprobar que $\text{RIC} \approx 4,8 \text{ nm}$. De esta manera, $h = \frac{2 \times 2,8}{\sqrt[3]{202}} \approx 1,6 \text{ nm}$. Por tanto, $k = \left[\frac{\text{Máx} - \text{Mín}}{h} \right] \approx 12$.

- (II)** Con los valores de k y h calculados en **(I)**, se elaboran las **tablas de frecuencia** respectivas. En las tablas, la columna **Bin** corresponde a la marca central de estos en el **eje x** de los histogramas.

1.

Tabla 3. Tabla de frecuencia para $k = 7$

Bin	Frecuencia	Frecuencia Relativa	% Acumulado	Densidad
[1,4;4,1]	47	0,233	23,3	0,087
[4,1;6,8]	61	0,302	53,5	0,113
[6,8;9,4]	44	0,218	75,2	0,081
[9,4;12,1]	27	0,134	88,6	0,050
[12,1;14,8]	12	0,059	94,6	0,022
[14,8;17,5]	8	0,040	98,5	0,015
[17,5;20,2]	3	0,015	100,0	0,006

2.

Tabla 4. Tabla de frecuencia para $k = \sqrt{n}$

Bin	Frecuencia	Frecuencia Relativa	% Acumulado	Densidad
[1,4; 2,7]	17	0,084	8,4	0,067
[2,7; 3,9]	27	0,134	21,8	0,107
[3,9; 5,2]	17	0,084	30,2	0,067
[5,2; 6,4]	37	0,183	48,5	0,146
[6,4; 7,7]	23	0,114	59,9	0,091
[7,7; 8,9]	21	0,104	70,3	0,083
[8,9; 10,2]	19	0,094	79,7	0,075
[10,2; 11,4]	14	0,069	86,6	0,055
[11,4; 12,7]	6	0,030	89,6	0,024
[12,7; 13,9]	5	0,025	92,1	0,020
[13,9; 15,2]	5	0,025	94,6	0,020
[15,2; 16,4]	6	0,030	97,5	0,024
[16,4; 17,7]	2	0,010	98,5	0,008
[17,7; 18,9]	1	0,005	99,0	0,004
[18,9; 20,2]	2	0,010	100,0	0,008

3.

Tabla 5. Tabla de frecuencia para k usando la fórmula de Sturges

Bin	Frecuencia	Frecuencia Relativa	% Acumulado	Densidad
[1,4; 3,5]	34	0,168	16,8	0,081
[3,5; 5,6]	47	0,233	40,1	0,112
[5,6; 7,7]	40	0,198	59,9	0,095
[7,7; 9,7]	34	0,168	76,7	0,081
[9,7; 11,8]	23	0,114	88,1	0,055
[11,8; 13,9]	8	0,040	92,1	0,019
[13,9; 16,0]	10	0,050	97,0	0,024
[16,0; 18,1]	3	0,015	98,5	0,007
[18,1; 20,2]	3	0,015	100,0	0,007

4.

Tabla 6. Tabla de frecuencia para k usando la fórmula de Freedman & Diaconis

Bin	Frecuencia	Frecuencia Relativa	% Acumulado	Densidad
[1,4; 3,0]	26	0,129	12,9	0,062
[3,0; 4,6]	29	0,144	27,2	0,069
[4,6; 6,3]	42	0,208	48,0	0,100
[6,3; 7,9]	31	0,153	63,4	0,074
[7,9; 9,5]	26	0,129	76,2	0,062
[9,5; 11,1]	20	0,099	86,1	0,047
[11,1; 12,7]	7	0,035	89,6	0,017
[12,7; 14,4]	7	0,035	93,1	0,017
[14,4; 16,0]	8	0,040	97,0	0,019
[16,0; 17,6]	3	0,015	98,5	0,007
[17,6; 19,2]	2	0,010	99,5	0,005
[19,2; 20,8]	1	0,005	100,0	0,002

(III) Con las tablas de frecuencia, se elaboran gráficos de barras que resultan en:

1.

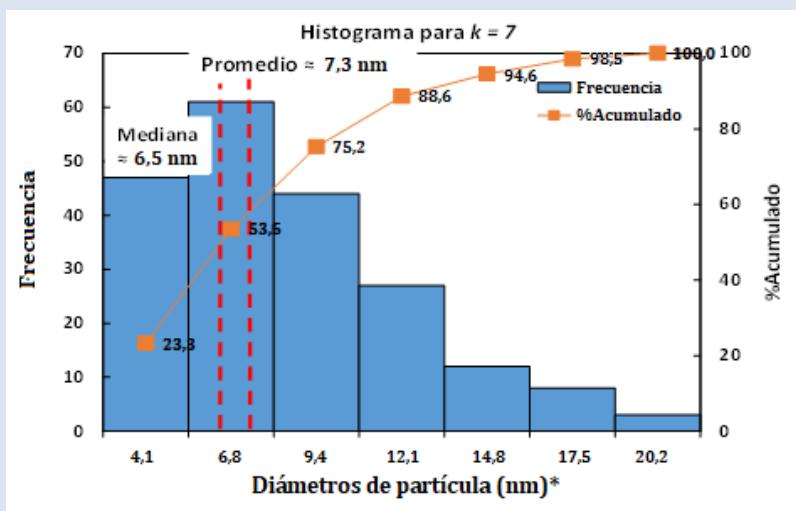


Figura 15. Histograma para $k=7$

El histograma anterior muestra que la mitad de los datos que son menores que 6,5 nm, mientras que el promedio de los mismos es 7,3 nm. La distribución general de los tamaños de partícula está sesgada positivamente; i.e., se aprecia una cola larga hacia el lado derecho del diagrama. Uno también puede notar que la curva de %Acumulado es similar en su naturaleza a la parcelación de los datos en cuartiles o percentiles.

2.

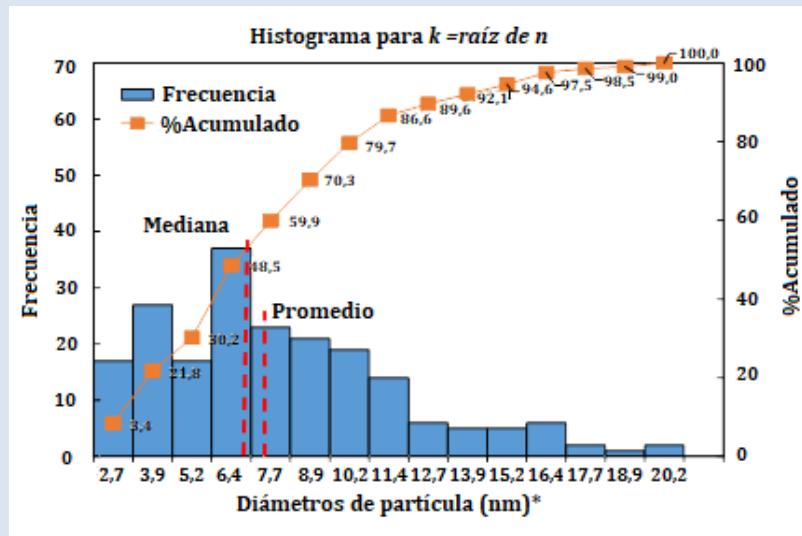


Figura 16. Histograma para $k = \sqrt{n}$

Este histograma permite ver con más detalle la distribución de los datos. En particular, es posible distinguir diferencias interesantes en la región de tamaños promedio de partícula menores que 6,4 nm.

3.

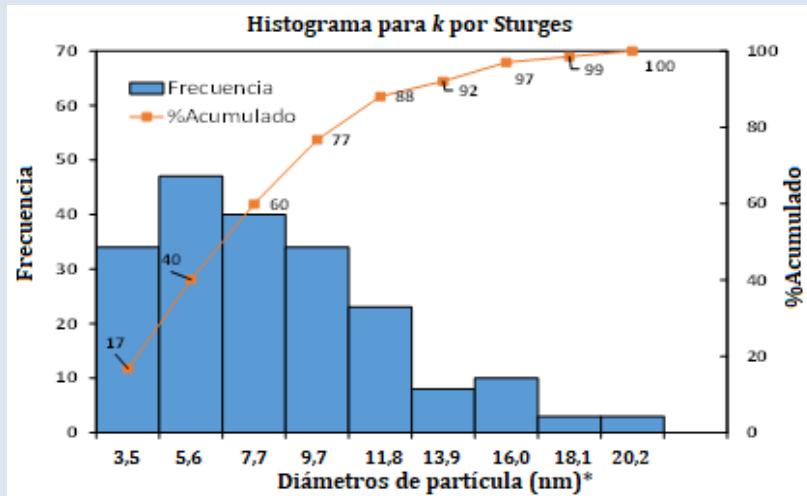


Figura 17. Histograma para k usando la fórmula de Sturges

Este histograma parece intermedio entre los realizados con k fijo y \sqrt{n} . Debe recordarse que uno de los supuestos del método de Sturges es que los datos puedan modelarse mediante una distribución normal de probabilidad.

4.

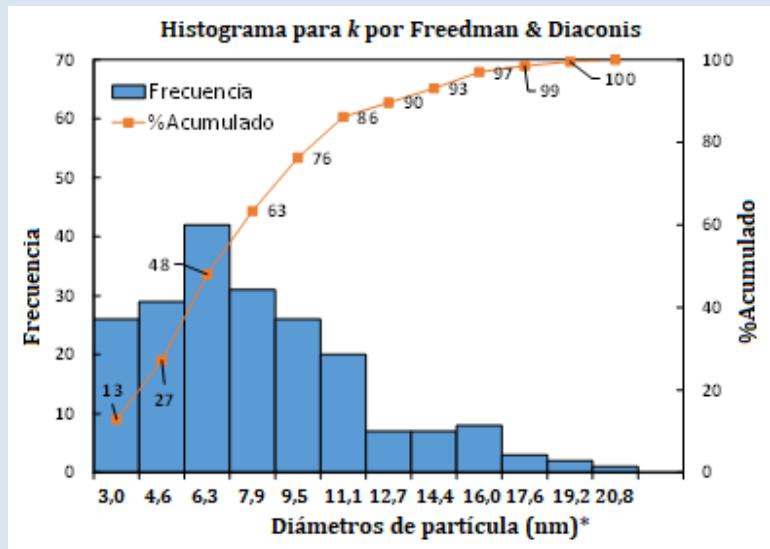


Figura 18. Histograma para k usando la fórmula de Freedman & Diaconis

El lector puede preguntarse, con justa razón, ¿cuál de los anteriores histogramas describe mejor los datos de la muestra analizada? La respuesta a este interrogante duró bastante tiempo en ser obtenida. En general, lo que se hacía era escoger cualquier criterio que conviniera al investigador. Recientemente, y gracias a los métodos computacionales, se han logrado desarrollar los denominados **Average Shifted Histograms –ASH–** (Histogramas de Promedio Desplazado)[31][32]. Los **ASH** presentan el promedio de todos los histogramas posibles, de modo que se define un histograma promedio que tiene en cuenta todos los orígenes y todos los anchos posibles para las categorías de clase. De este modo, uno resulta con un gráfico que no solo indica estos histogramas, sino que señala una curva promedio de los mismos.

EJEMPLO II.3. Elaboración de un histograma ASH

Para los datos del ejemplo anterior, presentar un **histograma ASH**.

Rta/Los cálculos necesarios para elaborar un histograma ASH están fuera de los alcances de este libro. El lector puede consultar los trabajos de Scott [31] para mayores detalles. Aquí, nos restringiremos a usar el programa libre desarrollado por investigadores de la Universidad de Alberta para la construcción de histogramas ASH. Este programa está disponible en: <http://maverick.chem.ualberta.ca/plot/ash> [33]. Lo único que se requiere es copiar y pegar

los datos en la tabla que se encuentra en la parte izquierda de la página y pulsar el botón: “**Make ASH**”. Los datos por graficar deben usar (.) para separar los decimales (e.g., 14,5). Con los datos del ejemplo anterior, se obtiene la siguiente gráfica:

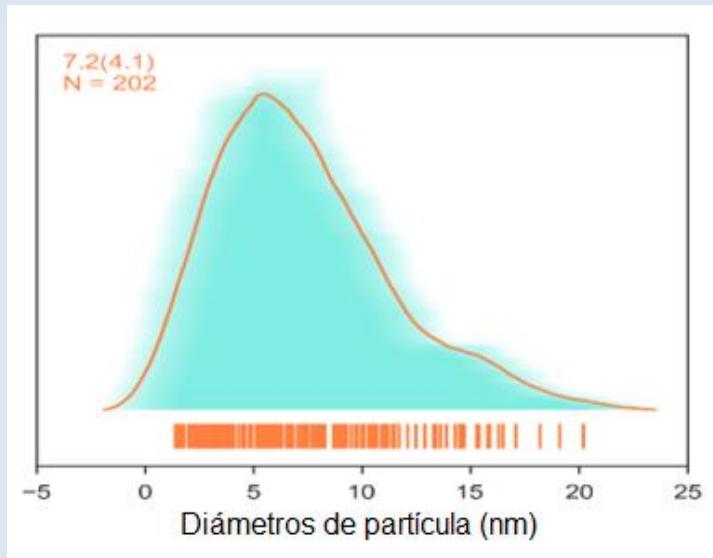


Figura 19. Histograma del tipo promedio desplazado, Average Shifted Histogram: ASH.

En el gráfico, las líneas verticales marcadas de color naranja corresponden a los datos originales de la muestra. Las cifras de la parte superior corresponden al promedio y a la desviación estándar de la muestra, mientras que N es el número de datos. La imagen difusa de color verde claro que se observa corresponde a los histogramas calculados mientras que la curva naranja que se superpone a la misma es el mejor histograma posible; i.e., un ajuste de los anteriores. Los colores mostrados pueden ser seleccionados por el usuario; así como el título del eje. Más información se puede encontrar en el artículo por el grupo de Burik publicado en *Chemistry of Materials* [32].

EJERCICIOS

1. El trágico caso del Challenger (Adaptado de [34]).

En 1986, el mundo miró consternado la explosión del transbordador espacial *Challenger* momentos después de su despegue en la base de Cabo Cañaveral. El gobierno norteamericano ordenó una investigación que estuvo liderada por el premio Nobel de física: Richard Feynman. En el curso de su investigación, Feynman y su equipo prestaron especial

atención a las pruebas de resiliencia de los *O-rings* empleados para sellar una sección de los cohetes propulsores del transbordador. Los siguientes datos corresponden a la temperatura ($^{\circ}\text{F}$) de las junturas de estos *O-rings* alcanzadas durante cada prueba de encendido o lanzamiento del cohete del transbordador espacial (datos tomados de: *Presidential Commission on the Space Shuttle Challenger Accident*, vol. 1, pp. 129–131): 84, 49, 61, 40, 83, 67, 45, 66, 70, 69, 80, 58, 68, 60, 67, 72, 73, 70, 57, 63, 70, 78, 52, 67, 53, 67, 75, 61, 70, 81, 76, 79, 75, 76, 58, 31. Elabore un informe de estadística descriptiva sobre los datos presentados. ¿qué puede destacar de especial?, ¿tiene evidencia de que estos datos podrían estar relacionados con el accidente?

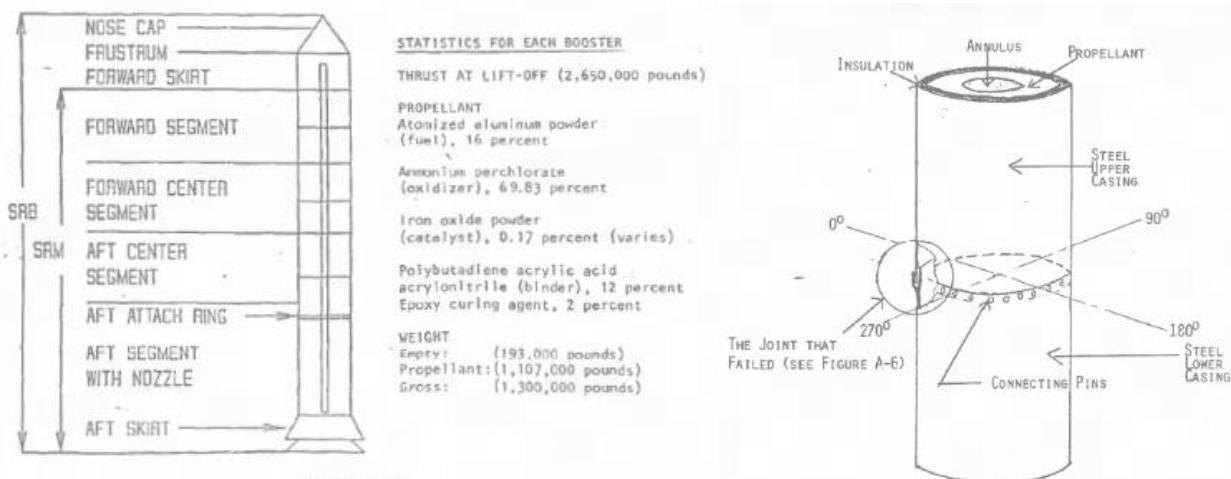


FIGURE V-2

Figura 20. Diagramas descriptivos de la configuración de los propulsores del transbordador Challenger y del sistema de empaques usados. Gráficos tomados del documento: *Presidential Commission on the Space Shuttle Challenger Accident* [35].

2. La producción mundial de propileno (propeno: C_3H_6) se estima en 80 MTon [36]. El propileno hace parte de las llamadas moléculas plataforma; aquellas que sirven como intermediario en la síntesis de productos de alto valor agregado, y es esencial para la producción de numerosos plásticos y resinas. El propileno se puede producir a partir de dos procesos catalíticos principales: la deshidrogenación directa de propano y la deshidrogenación oxidativa del propano (DHOP). El segundo proceso tiene la ventaja de consumir menos energía y de tener un menor costo gracias a un más largo tiempo de vida del catalizador. Sin embargo, en la reacción de DHOP se presenta una fuerte competencia entre reacciones que producen monóxido y dióxido de carbono (CO_x) y la de producción de propileno. Por ello, se requiere diseñar nuevos materiales catalíticos con mejor selectividad

hacia propileno. Un estudio publicado en *ACS Catalysis* [37] compara el desempeño de dos tipos de materiales catalíticos en la reacción de DHOP efectuada a dos temperaturas (723 K y 748 K) y presión atmosférica. A continuación, se presentan los resultados de este estudio en términos de: (1) el catalizador empleado, (2) La conversión de propano (%C_{C3H8}); (3) La actividad específica de propano (a_{C3H8}); (3) La conversión de oxígeno (%O₂); (4) La actividad específica de oxígeno (aO₂); (5) la relación a_{C3H8}/a_{O2}; (6) los rendimientos intrínsecos a propileno (Yⁱ_{C3H6}) y a productos de combustión (Yⁱ_{COx}); y, (7) la selectividad hacia propileno (S_{C3H6}):

Tabla 7. Datos correspondientes al desempeño de los materiales catalíticos. Tomado de [37].

Catalyst	723K							
	%C _{C3H8}	A _{C3H8} ⁱ (m ⁻²)	%O ₂	A _{O2} ⁱ (m ⁻²)	a _{O2} /a _{C3H8}	Y _{C3H6} ⁱ (m ⁻²)	Y _{COx} ⁱ (m ⁻²)	S _{C3H6} ⁱ (m ⁻²)
VAIO-NC	16,0	0,010	22,1	0,014	1,4	0,006	0,004	0,57
VAIO-IG-NC	10,6	0,013	15,6	0,020	1,5	0,010	0,003	0,75
VAIO-3G-NC	9,6	0,010	10,4	0,010	1,1	0,005	0,005	0,47
VAIO-7G-NC	10,2	0,011	16,0	0,017	1,6	0,005	0,005	0,52
Catalyst	748K							
	%C _{C3H8}	A _{C3H8} ⁱ (m ⁻²)	%CO ₂	A _{O2} ⁱ (m ⁻²)	a _{O2} /a _{C3H8}	Y _{C3H6} ⁱ (m ⁻²)	Y _{COx} ⁱ (m ⁻²)	S _{C3H6} ⁱ (m ⁻²)
VAIO-NC	47,5	0,030	98,8	0,063	2,1	0,006	0,025	0,18
VAIO-IG-NC	23,1	0,029	39,7	0,050	1,7	0,010	0,018	0,37
VAIO-3G-NC	17,1	0,017	25,3	0,025	1,5	0,009	0,008	0,53
VAIO-7G-NC	23,7	0,024	47,0	0,049	2,0	0,007	0,017	0,31

Describa estadísticamente los datos anteriores y analícelos.

3. Uno de los principales retos de las refinerías actuales es el manejo y transformación de crudos pesados. Los crudos pesados tienen problemas para su transporte, producen depósitos indeseables en las tuberías y equipos de las refinerías, causan pérdidas económicas por desactivación rápida de los catalizadores empleados en diferentes procesos de refinación, entre otras. Una característica de los crudos pesados es su alto contenido de metales como el vanadio. A continuación, se presentan los valores históricos del contenido de vanadio en crudos pesados procesados en cierta refinería:

Tabla 8. Valores históricos del contenido de vanadio en crudos pesados procesados en cierta refinería

Fecha	V[ppm]	Fecha	V[ppm]	Fecha	V[ppm]	Fecha	V[ppm]
Nov-2002	5,20	Feb-2005	3,65	Ene-2008	5,43	Oct-2010	11,90
Dic-2002	8,00	Mar-2005	6,93	Feb-2008	5,07	Jun-2012	6,70
Mar-2003	8,30	Abr-2005	5,87	Jul-2008	8,56	Ago-2012	5,85
Abr-2003	6,60	May-2005	4,19	Sep-2008	7,09	Abr-2013	13,40
Jul-2003	6,04	Jul-2005	9,55	Oct-2008	10,47	Jul-2013	4,07
Ago-2003	5,10	Sep-2005	7,01	Ene-2009	6,85	Ago-2013	7,84
Sep-2003	8,28	Nov-2005	3,70	Mar-2009	9,15	Oct-2013	5,15
Feb-2004	4,94	Feb-2006	3,28	May-2009	6,49	Feb-2014	4,69
Mar-2004	8,54	Mar-2006	3,27	Jul-2009	6,26	May-2014	4,69
May-2004	1,85	Jun-2006	5,15	Sep-2009	5,54	Oct-2014	3,12
Sep-2004	5,45	Mar-2007	7,26	Nov-2009	5,78	Dic-2014	2,12
Oct-2004	3,96	Ago-2007	8,68	Mar-2010	8,57	Jun-2015	4,48
Nov-2004	7,59	Sep-2007	4,28	Sep-2010	10,24	May-2016	5,36

Describa estadísticamente y analice los datos presentados. ¿Qué observa?

4. Uno de los procesos que ha contribuido a aminorar el impacto negativo de la quema de combustibles fósiles al ambiente es la hidrodesulfurización (HDS) que hace parte de las reacciones que ocurren en la unidad de hidrotratamiento (HDT) de una refinería. La HDS consiste en la eliminación del azufre presente en diversos cortes de combustible por hidrogenación de las moléculas que contienen este heteroátomo. La reacción se realiza en presencia de un catalizador; normalmente, éste consiste en nanopartículas sulfuradas de cobalto (o níquel) – molibdeno dispersas en una matriz de un óxido inorgánico como la alúmina (Al_2O_3). A continuación, se ilustra un diagrama del proceso:

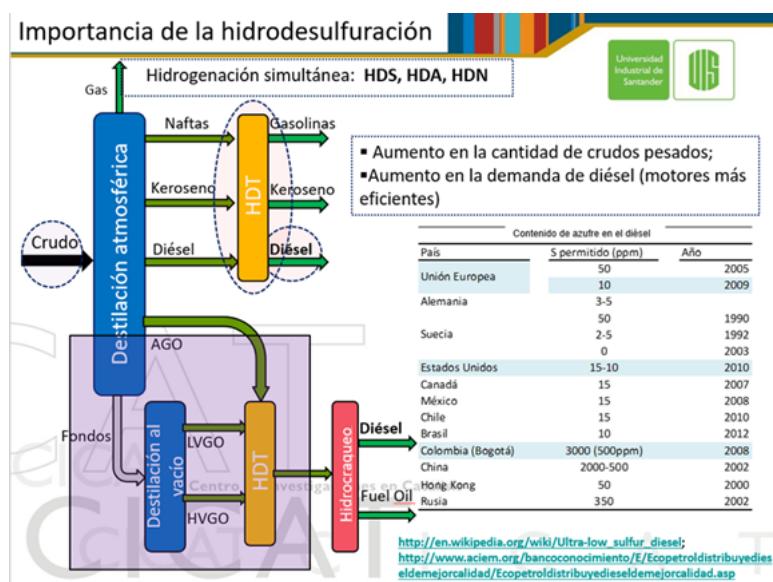


Figura 21. Diagrama del proceso de hidrodesulfuración (HDS)

El Centro de Investigaciones en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander (CICAT–UIS) ha trabajado diversos proyectos en esta temática (ver: Appl Catal A: Gen 197 (2000) 61–68 [38]; Appl Catal A: Gen 302 (2006) 118–126 [39]; Fuel 89 (2010) 1012–1018 [40]; J Catal 267 (2009) 129–139) [41]. Un joven investigador del grupo; trabajando en esta temática, obtuvo resultados catalíticos que a su juicio eran extraños. En particular, el investigador planteó la hipótesis que se estaba perdiendo una cantidad significativa de catalizador en la corriente de salida del reactor. Para demostrar su hipótesis, registró el peso de catalizador utilizado para reacción y el peso de catalizador después de la reacción.

Los datos correspondientes son:

- i. *Peso de catalizador inicial (g):* 3,0673; 3,0728; 3,0409; 3,0262; 3,0349; 3,0835; 3,0820; 3,0442; 3,0977; 3,0350; 3,0845; 3,0722; 3,0558; 3,0815; 3,0402; 3,1673; 3,0077; 3,2350; 2,9350; 3,0834; 2,6080; 3,1785; 3,0409; 3,1958; 3,1223; 3,1409.
- ii. *Peso de catalizador final (g):* 2,2635; 2,3258; 2,6798; 2,4796; 2,6420; 2,5510; 2,7931; 2,3725; 2,3638; 2,6535; 2,7988; 2,8580; 2,3916; 2,8502; 2,2350; 2,5510; 2,3725; 2,6385; 2,1510; 2,6754; 2,0006; 2,4796; 2,8580; 2,5478; 2,0988; 2,3638.

El análisis de los datos obtenidos consiste entonces en estudiar la pérdida de peso obtenida durante los experimentos. Normalmente, debido a limitaciones experimentales, no se puede recuperar un promedio de 20% del catalizador inicial.

Teniendo en cuenta la información anterior, elabore un informe que permita validar o rechazar la hipótesis del estudiante. Emplee en su informe las herramientas de estadística descriptiva tratadas en clase. Organice su informe de la manera siguiente: (1) Introducción; (2) Metodología de análisis; (3) Resultados y análisis; (4) Conclusiones; (5) Referencias.

CAPITULO III

HERRAMIENTAS DE ESTADÍSTICA INFERENCIAL PARA DISEÑO DE EXPERIMENTOS

DE HISTOGRAMAS A PREDICCIONES

La interpretación de histogramas como distribuciones de densidad de probabilidad permite tender un puente entre el análisis de los datos de una muestra y un modelo de población. Estos modelos se denominan distribuciones de probabilidad y son la herramienta requerida para adelantar estudios de estadística inferencial.

¿De qué se trata la estadística inferencial?

La estadística inferencial investiga las propiedades de las poblaciones mediante el análisis de datos muestrales. Para ello, se desarrollan modelos predictivos probabilísticos. Estos modelos están sujetos a supuestos que siempre deben comprobarse para garantizar que los análisis hechos sean confiables dentro de los límites experimentales y de probabilidad empleados. A pesar de lo amplio e interesante del tema, nos limitaremos a discutir modelos de estadística inferencial para variables aleatorias continuas ya que estos son los que se aplican con más frecuencia en los diseños de experimentos en ingeniería química.

¿Qué es una variable aleatoria continua?

Es aquella cuyo valor puede ser cualquiera –i.e., hay infinitas posibilidades de escogencia– dentro de un intervalo, con la condición de que éste haya sido seleccionado al azar. En la vida del experimentador, las posibilidades se restringen a los límites de medición que posean los instrumentos empleados. Por ejemplo, en un laboratorio que emplee termómetros convencionales no se puede medir una temperatura de $83,697895^{\circ}\text{C}$ (!). Por otro lado, una variable aleatoria continua puede representarse en estadística con una función de densidad de probabilidad continua.

¿Qué es una función de densidad de probabilidad continua?

Es aquella que describe los valores que una variable continua puede tomar en todo su dominio. En consecuencia, estas funciones describen poblaciones. Las funciones de densidad de probabilidad continua, representadas aquí por $f(x)$, tienen las siguientes propiedades:

1. $f(x) \geq 0$. Dicho en palabras, la función no posee valores negativos.
2. $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1$. i.e., la función no predice valores de probabilidad mayores que 1 (100%).
3. $P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x)dx$. Aquí, la probabilidad (P) de que la variable aleatoria continua (X) adquiera un valor entre a y b $\{P(a \leq X \leq b)\}$ es igual al área bajo la curva de la función de densidad de probabilidad comprendida entre a y b ³.

La integral de una función de densidad de probabilidad corresponde a su función de distribución de probabilidad. En muchas ocasiones, es de interés conocer la denominada función de distribución acumulada.

¿Qué es una función de distribución acumulada -F(X)-?

Es aquella que da el valor de probabilidad que alcanza la variable aleatoria continua desde $-\infty$ hasta un límite específico (x), por tanto:

$F(X) = P(X \leq x) = \int_{-\infty}^b f(u)du$. En la expresión, u se usa simplemente para diferenciar la variable aleatoria del valor indeterminado x .

³ Recordar que una integral definida es una [Suma de Riemann](#).[113]

Ejercicios sobre distribuciones de probabilidad continua

Seleccionados y adaptados de [26,34,42].

1. Demuestre si las funciones siguientes son funciones de distribución de probabilidad:
 - a) $f(x) = e^{(x-4)}$, $x > 4$
 - b) $f(x) = -5,56 \times 10^4 + 5,56 \times 10^6 x \rightarrow 100 \leq x \leq 500$; $4,44 \times 10^3 - 4,44 \times 10^6 x \rightarrow 500 < x \leq 1000$; y 0 para todos los otros valores.
2. Una distribución usualmente empleada para modelar los valores más grandes de una muestra es la llamada *distribución del valor extremo*; que tiene la siguiente función de probabilidad acumulada: $F(x) = e^{-e^{-x}}$. Sea X una variable aleatoria con esta distribución, determine:
 - (i) $P(X \leq 0)$; (ii) $P(X > \ln 2)$.
3. Una distribución usada para modelar los niveles de tolerancia de sustancias tóxicas en bioensayos es la *distribución logística* que está parametrizada respecto a α y β . La función de probabilidad acumulada de la distribución logística es: $F(x) = \left[1 + e^{-\frac{(x-\alpha)}{\beta}} \right]^{-1}$

El parámetro α puede ser cualquier número real y β puede ser cualquier número positivo. Sea X una variable aleatoria con esta distribución:
 - (a) Hallar la función de densidad de probabilidad $f_X(x)$.
 - (b) Demuestre que $f_X(\alpha - x) = f_X(\alpha + x)$; es decir, $f_X(x)$ es simétrica respecto a α para todo x .
4. Considerando que la media (μ_X) y la varianza (σ_X^2) de una variable aleatoria continua X se definen como: $\mu_X = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx$ y $\sigma_X^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x)dx - \mu_X^2$, respectivamente. Determine la media y la varianza de las variables aleatorias presentadas en los puntos anteriores.
 5. La mediana de X es un punto tal que: $F(X) = P(X \leq x_m) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 0,5$. Usando esta definición, calcule la mediana de las variables aleatorias presentadas en los puntos 1 y 2.
 6. Considerando la definición dada en 5, calcule los cuartiles primero y tercero de las variables aleatorias de los puntos 1 y 2.

LA DISTRIBUCIÓN NORMAL DE PROBABILIDAD

Existen muchas funciones de densidad de probabilidad. De entre ellas, es central la denominada Distribución Normal.

¿Qué es una Distribución Normal?

Una distribución normal de probabilidad es aquella que se comporta de acuerdo con la función

de densidad de probabilidad: $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$

Aquí, μ y σ^2 son la media y varianza poblacionales, respectivamente. El dominio de la función es $[-\infty, \infty]$.

En consecuencia, la Distribución Normal de Probabilidad es: $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$

La integral de arriba no puede resolverse analíticamente. Por tanto, su uso práctico implica la utilización de métodos numéricos de integración.

Es importante destacar que la forma de la Distribución Normal está sujeta a dos parámetros estadísticos fundamentales: la media (μ) y la varianza (σ^2). Por tanto, es común representar a la Distribución Normal como $N(\mu, \sigma^2)$.

La gráfica de la función de densidad de probabilidad normal y de la correspondiente densidad de probabilidad acumulada ($\Phi(N(\mu, \sigma^2))$) es:

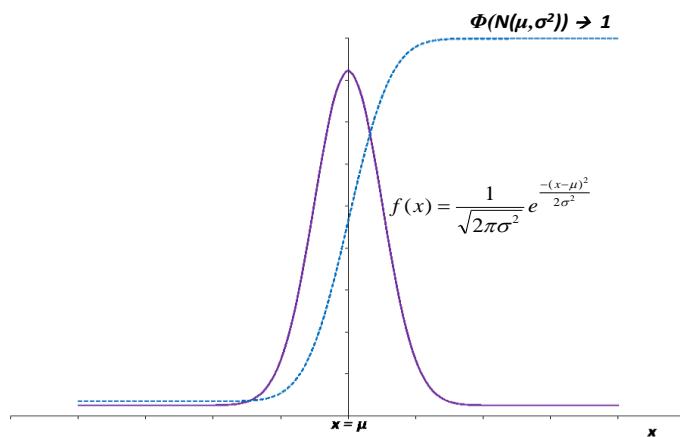


Figura 22. Representación de la distribución normal de probabilidad: $N(\mu, \sigma^2)$.

En la gráfica, se evidencia que el centro de la distribución corresponde a la media y que la curva es simétrica respecto a este parámetro.

¿Qué propiedades interesantes tiene la Distribución Normal?

En particular, es posible demostrar para cualquier $N(\mu, \sigma^2)$ que:

$$P(\mu - \sigma \leq X \leq \mu + \sigma) \approx 0,6827$$

$$P(\mu - 2\sigma \leq X \leq \mu + 2\sigma) \approx 0,9545$$

$$P(\mu - 3\sigma \leq X \leq \mu + 3\sigma) \approx 0,9973$$

Lo anterior implica que, sin importar los valores que tomen la media y la desviación estándar, las probabilidades entre valores enteros de la desviación estándar son siempre iguales. De forma gráfica:

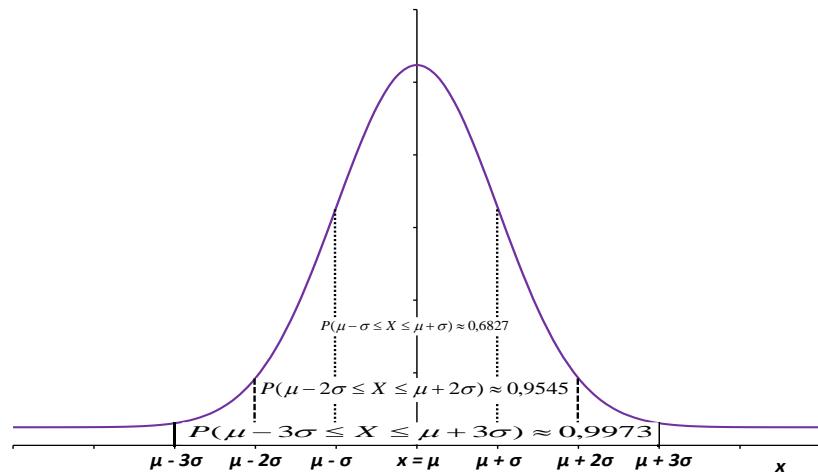


Figura 23. Representación de la relación entre la probabilidad (área bajo la curva) la media y la desviación estándar de una función $N(\mu, \sigma^2)$.

De la misma manera, se evidencia que: $P(X < \mu) = P(X > \mu) = 0,5$.

Gracias a las propiedades arriba mencionadas, es posible emplear una Distribución Normal Estandarizada para inferir probabilidades de cualquier $N(\mu, \sigma^2)$.

¿Qué es una Distribución Normal Estandarizada?

Es aquella cuyas media y varianza son cero y uno, respectivamente. En consecuencia, se representa como $N(0,1)$. Para esta distribución, es conveniente definir la variable aleatoria normal estandarizada Z . Es posible relacionar Z con X (una variable aleatoria cualquiera) mediante la expresión: $Z = \frac{X - \mu_X}{\sigma_X}$.

¿Para qué sirve una distribución normal estandarizada?

Dadas las propiedades de $N(\mu, \sigma^2)$, se puede demostrar que $P(X \leq x) = P(Z \leq z) = \Phi(z)$. La relación anterior se cumple para toda distribución normal.

De otra parte, es muy afortunado que en estadística se pueda demostrar [43] que cuando se hace una serie de mediciones sus promedios tienden a distribuirse de acuerdo con $N(\mu, \sigma^2)$; el enunciado que acabamos de hacer se denomina **Teorema del Límite Central**. Esta tendencia se hace más fuerte a medida que el número de series de mediciones aumenta. Así, si se muestrea una población diez o mil veces, los promedios de los mil muestreros tenderán fuertemente a obedecer una **Distribución Normal de Probabilidad**, mientras que los promedios de los diez muestreros quizás mostrarán solo una débil tendencia a obedecer tal distribución. Desde otra perspectiva, este hecho ilustra por qué los análisis estadísticos se robustecen a medida que aumenta el número de repeticiones de un experimento.

Aunque una discusión rigurosa del **Teorema del Límite Central** escapa del presente libro, debe decirse que el mismo constituye el cimiento de la estadística inferencial clásica. En estadística aplicada, la consecuencia más importante del teorema del límite central es que a partir de un muestreo aleatorio se puede describir una población usando las herramientas desarrolladas a partir de la distribución normal de probabilidad. Sin embargo, en la práctica, es siempre importante verificar si un conjunto de datos se comporta de acuerdo con una distribución normal.

¿Cómo calcular la probabilidad ligada a una Distribución Normal De Probabilidad?

Suponga que usted debe calcular la probabilidad acumulada para cuando la variable normal estandarizada vale 0,32. Para hacerlo, se puede adoptar el siguiente procedimiento:

- i) Formular el enunciado matemáticamente: $P(Z \leq 0,32) = ?$

Consultar una Tabla de probabilidades acumuladas para $N(0,1)$ en Google o en un texto de estadística cualquiera; e.g., [26,34]. En esta tabla, ubicar en la primera columna (z) el valor 0,3 y en la primera fila 0,02 (frente a z) y leer el valor correspondiente en el cuerpo de la tabla. Este valor es: **0,62552**. Por tanto,
 $P(Z \leq 0,32) = 0,62552$.

- ii) De manera alternativa, el lector puede usar Excel® para calcular este valor con la función: **DISTR.NORM.ESTAND.N(z, acumulado)**.

Notas:

- Cuando se desea conocer el valor de z asociado con un valor de probabilidad acumulada (p); $P(Z \leq z) = p$, se ubica p en el cuerpo de la Tabla y se lee z en las primeras fila y columna de la misma. e.g., $P(Z \leq z) = 0,76730$. Leyendo en la Tabla, $z = 0,73$.
- Las Tablas de densidad de probabilidad normal pueden venir para valores negativos o positivos de z . Dada la simetría de las funciones de densidad de probabilidad normales, estas tablas son análogas y el lector puede usar cualquiera de las dos, teniendo en cuenta que, para Z , $\mu = z = 0$.
- Las tablas de probabilidades acumuladas se usan para calcular la probabilidad asociada con cualquier variable aleatoria normal, X , haciendo uso de la relación: $Z = \frac{X - \mu_X}{\sigma_X}$. El lector debe notar que deben conocerse la media y la varianza de la distribución asociada con la variable X .

Ejercicios de aplicación de $N(0,1)$

1. ¿Cuáles de las siguientes distribuciones podrían representarse por una distribución normal?
 - (a) Las estaturas de los estudiantes en un colegio cualquiera.
 - (b) Los salarios de los empleados de una empresa multinacional.Los ejercicios a continuación son para una distribución normal.
2. Determine las siguientes probabilidades para una distribución normal estandarizada:
→ $P(Z < 1,32)$
→ $P(Z > -2,15)$
→ $P(Z < 3,0)$
→ $P(-2,34 < Z < 1,76)$
→ $P(-1 < Z < 1)$
→ $P(0 < Z < 1)$
→ $P(Z > 1,87)$
→ $P(Z > -1,09)$
→ $P(Z > 1,32)$
→ $P(Z < -2,15)$
→ $P(-2,34 < Z < 1,45)$
3. Determine el valor z de la variable estándar normalizada en los siguientes casos:
→ $P(Z < z) = 0,09$

$$\begin{aligned}
&\rightarrow P(Z < z) = 0,5 \\
&\rightarrow P(Z > z) = 0,1 \\
&\rightarrow P(Z > z) = -1,09 \\
&\rightarrow P(-1,24 < Z < z) = 0,8 \\
&\rightarrow P(-z < Z < z) = 0,95 \\
&\rightarrow P(-z < Z < z) = 0,68 \\
&\rightarrow P(-z < Z < z) = 0,95 \\
&\rightarrow P(-z < Z < z) = 0,9973
\end{aligned}$$

4. Suponga que X se distribuye de manera normal con una media de 10 y una desviación estándar de 2. Determine lo siguiente:

$$\begin{aligned}
&\rightarrow P(X < 13) \\
&\rightarrow P(X > 9) \\
&\rightarrow P(6 < X < 14) \\
&\rightarrow P(2 < X < 4) \\
&\rightarrow P(-2 < X < 8) \\
&\rightarrow \text{Valor de } x \text{ que cumple las relaciones:} \\
&\rightarrow P(X > x) = 0,5 \\
&\rightarrow P(X > x) = 0,95 \\
&\rightarrow P(x < X < 10) = 0,2 \\
&\rightarrow P(-x < X - 10 < x) = 0,95 \\
&\rightarrow P(-x < X - 10 < x) = 0,99
\end{aligned}$$

5. Considerando una distribución normal, resuelva los siguientes ejercicios (adaptados de [26]):

- (i) La resistencia a la tensión del papel se modela con una distribución normal con una media de 16 kg/cm^2 y una desviación estándar de $1,6 \text{ kg/cm}^2$: ¿cuál es la probabilidad de que la resistencia a la tensión de una muestra sea menor que 23 kg/cm^2 ? Si las especificaciones requieren que la resistencia a la tensión exceda $14,5 \text{ kg/cm}^2$, ¿qué proporción de las muestras se desecha?
- (ii) La vida de un láser de semiconductores con una alimentación de energía constante tiene una distribución normal con una media de 7000 h con una desviación estándar de 600 h. ¿Cuál es la probabilidad de que un láser falle antes de 5000 h?, ¿cuál es la vida en horas que exceden el 93,8% de los láseres?, si se usan tres láseres en un producto y se supone que fallan, de manera independiente, ¿cuál es la probabilidad de que los tres sigan funcionando después de 7000 h?
- (iii) Un banco le presta a sus clientes en función de su historial de deudas. La deuda promedio de todos sus clientes es de \$ 4,375,820 y la desviación estándar es de \$ 383,265. ¿Cuál es la probabilidad de un cliente de recibir un préstamo si su deuda actual es de \$ 1,208,650?

- (iv) Una máquina automática empleada en el llenado de gaseosas funciona de tal manera que el volumen de llenado se distribuye de manera normal alrededor de una media de 342 mL con una desviación estándar de 2,8 mL. (15%) ¿Cuál es la probabilidad de que el volumen de llenado sea menor a 336 mL?; (15%) Si todas las botellas con llenado menor a 338 mL o mayor a 345 mL se rechazan durante el proceso, ¿cuál porcentaje de las botellas se rechazaría?

APLICACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN NORMAL DE PROBABILIDAD PARA EL ANÁLISIS DE DATOS: SUPUESTO DE NORMALIDAD

Dados los alcances de este libro, una condición necesaria para validar las inferencias estadísticas sobre una población determinada es que los datos de las muestras aleatorias tomadas de dicha población se comporten de acuerdo con una distribución normal. A esta condición se le denomina: ***supuesto de normalidad***.

¿Cómo se comprueba el Supuesto de Normalidad?

Para comprobar si un conjunto de datos se puede describir a partir de una distribución normal de probabilidad, se hace un **gráfico de normalidad** con el siguiente procedimiento:

1. Se ordenan los datos de menor a mayor.
2. A los datos ordenados se les asigna un contador (j).
3. Se estima la probabilidad acumulada de la distribución normal asociada con cada dato con la expresión: $\frac{(j-0,5)}{n}$. Aquí, n es el número total de datos. La expresión planteada fue propuesta por Hazen en 1930, tal como lo menciona Barnett [44].
4. Calcular los valores de la distribución normal estandarizada (z_j) correspondientes a las probabilidades determinadas en (3). Este cálculo está basado en la relación: $\frac{(j-0,5)}{n} = P(Z \leq z_j) = \Phi(z_j)$ que expresa el supuesto que se desea comprobar, i.e., los datos pueden obedecer una distribución normal de probabilidad.
5. Elaborar un gráfico de z_j en función de x_j . Si el supuesto de normalidad se cumple, la gráfica resultante debe producir una curva cercana a una línea recta.

Como complemento de la prueba arriba descrita, se puede hacer un diagrama de cajas y bigotes. Si este diagrama es simétrico y no presenta datos atípicos, se puede concluir que el comportamiento estadístico de la población de la cual se tomó la muestra analizada puede modelarse por medio de una distribución normal de probabilidad. En caso de que

se presenten datos atípicos, la conclusión sobre la naturaleza de la función estadística que modelaría la población se hace incierta. En general, tal como plantea Navidi [26], el investigador debe analizar cuidadosamente la naturaleza del proceso del cual provienen los datos que está analizando.

EJEMPLO III.1: Comprobación del supuesto de normalidad de un conjunto de datos

Un joven investigador del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT-UIS) obtuvo tres resultados, a su juicio extraños, en sus ensayos catalíticos. Sorprendido, empezó a cuestionar la fiabilidad de los experimentos realizados. Como primera medida de la confiabilidad de sus datos, decidió consultar sus notas de laboratorio y analizar si las observaciones realizadas podían describirse a través de una distribución normal de probabilidad. En particular, decidió comprobar el supuesto de normalidad para sus medidas del peso de catalizador ($w_{cat} [=] g$) empleado en las reacciones. Los datos consignados en su cuaderno de laboratorio se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 9. Mediciones del peso de catalizador ($w_{cat} [=] g$)

$\langle W_{Cat} [=] g \rangle$		
3,0673	3,0835	3,0845
3,0728	3,0820	3,0722
3,0409	3,0442	3,0558
3,0262	3,0977	3,0815
3,0349	3,0350	

Elabore un gráfico de normalidad para este conjunto de datos.

Rta/Para comprobar si se cumple el supuesto de normalidad, se hace la tabla siguiente:

Tabla 10. Datos para la prueba de normalidad.

n	14		
j	x_j	$\Phi_Z = (j-0,5)/n$	z_j
1	3,026	0,03571	-1,8027
2	3,035	0,10714	-1,2419
3	3,035	0,17857	-0,9208
4	3,041	0,25000	-0,6745
5	3,044	0,32143	-0,4637
6	3,056	0,39286	-0,2719
7	3,067	0,46429	-0,0896
8	3,072	0,53571	0,0896
9	3,073	0,60714	0,2719
10	3,082	0,67857	0,4637
11	3,082	0,75000	0,6745
12	3,084	0,82143	0,9208
13	3,085	0,89286	1,2419
14	3,098	0,96429	1,8027

esta tabla, se obtiene el gráfico que se presenta abajo. Es claro que los datos de esta muestra no se ajustan de manera perfecta a una línea recta. Para ello, el valor R^2 del gráfico de la *Figura 24* debería ser ca. 1. Sin embargo, se debe ser consciente que la cantidad de datos de la muestra es baja; $n = 14$. Normalmente, las muestras aleatorias de tamaño menor a treinta se consideran pequeñas y exhiben con frecuencia comportamientos como el aquí ilustrado.

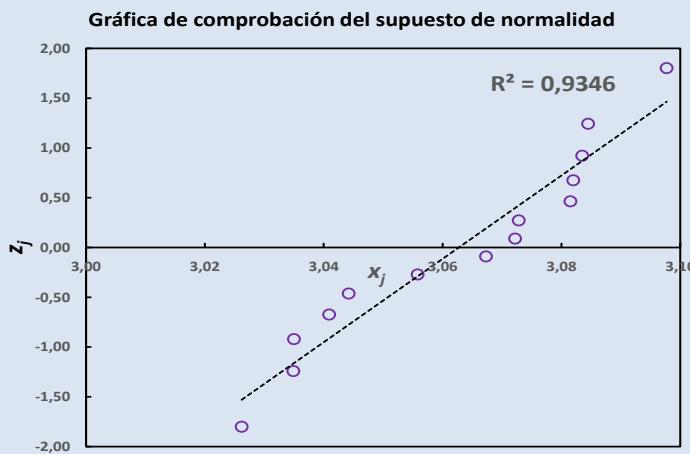


Figura 24. Gráfica de comprobación del supuesto de normalidad de un conjunto de datos

Así las cosas, desde el punto de vista práctico, uno puede considerar que la prueba es satisfactoria si la tendencia observada es aproximadamente lineal. Por ejemplo, Montgomery et al. [34] sugieren, como criterio cualitativo, que si los datos de este tipo de gráfico pueden cubrirse por un lápiz uno puede suponer que la muestra analizada pertenece a una población que puede modelarse con una distribución normal de probabilidad. Para este caso, se hizo esta prueba con un lápiz convencional, *Mongol 482*, y no se pudo llegar a una conclusión contundente. Por tanto, se decidió hacer un diagrama de caja y bigotes usando como criterio para la detección de datos atípicos que implica que no debería haber datos ni por debajo ni por encima de $1,5 \times \text{RIC}$:

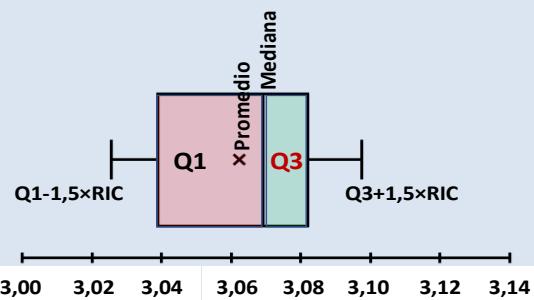


Figura 25. Diagrama de caja y bigotes para los datos estudiados.

Analizando la gráfica de normalidad y el diagrama de caja y bigote arriba expuestos, se puede concluir que no existen datos atípicos en la muestra tomada pero, a la vez, es riesgoso asumir que los datos analizados provienen de una $N(\mu, \sigma^2)$.

¿Qué hacer si los datos muestreados no siguen una distribución normal de probabilidad?

Tal como en el Ejemplo III.1, es frecuente encontrar casos en el que los datos muestreados no puedan modelarse satisfactoriamente con una distribución $N(\mu, \sigma^2)$. Una primera estrategia para lidiar con esta situación es transformar los datos mediante una función matemática dada. Un ejemplo de este tipo de transformación consiste en usar una función logarítmica. Estas funciones son ideales para modelar conjuntos de datos que tienen un fuerte sesgo hacia valores que pertenecen al cuartil uno y que poseen datos atípicos hacia la parte representada por el bigote superior de un diagrama de caja y bigote. Una manera de aplicar una función logarítmica para transformar los datos de una muestra consiste en calcular $\ln(Y)$; donde, Y son los datos de la muestra. A los datos transformados se les puede asignar una nueva variable X la cual puede suponerse que sigue una Distribución Normal de Probabilidad: $X \sim N(\mu, \sigma^2)$. Para verificar este supuesto, se elabora un gráfico de normalidad tal como se ilustró antes. En caso de que los resultados de la prueba de normalidad sean satisfactorios, se puede decir que la población de la cual provienen los datos sigue una **Distribución log-normal de Probabilidad**. Por definición, una Distribución Log-normal no puede modelar conjuntos de datos con atípicos inferiores ni con valores negativos. En general, el estudiante puede notar que aplicar cualquier transformación a un conjunto de datos dado se traduce en modificar la función de densidad de probabilidad normal de la siguiente manera:

$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\frac{-(y(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}}$, donde, $y(x)$ = son los valores obtenidos al transformar los datos originales de acuerdo con una función seleccionada. Para el caso de la distribución log-normal, esta ecuación queda: $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\frac{-(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}}$.

EJEMPLO III.2 -Interactivo-: determine si los datos del Ejemplo III.1 pueden pertenecer a una población Log-Normal

Rta/ El estudiante debe hacer los gráficos de normalidad y caja y bigotes respectivos para los datos transformados mediante la función logaritmo natural. Una vez los haga, notará que hay una mejor correlación lineal entre $\ln(x)$ y z que la obtenida para x y z . Por otro lado, el gráfico de caja y bigote mostrará una tendencia similar al elaborado para los datos originales. ¿Por qué? Una vez elaborados estos gráficos, el estudiante debe realizar un análisis de lo observado y discutir las posibles conclusiones que puedan sacarse.

LA FUNCIÓN DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD DE WEIBULL: Una función inventada para describir cómo se quiebran los sólidos

Weibull, citado en [45–48], postuló que la resistencia a la fractura de un material puede modelarse mediante una función de densidad de probabilidad descubierta por Fréchet en 1927 (como se cita en [49]) que está dada por la expresión:

$w(x; k, \lambda) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^k}$, para $x \geq 0$ y 0 si $x < 0$. El lector puede notar que, por definición, la función no es aplicable para una variable x negativa.

En esta expresión, x es la resistencia mecánica del material medida en un experimento dado; k es el parámetro de forma de la función de densidad de probabilidad de Weibull; y, λ es el parámetro de escala de la función de densidad de probabilidad de Weibull.

La densidad de probabilidad acumulada de la función de densidad de probabilidad de Weibull, $w(x; k, \lambda)$, es:

$$W(x; k, \lambda) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^k}.$$

La función de densidad de probabilidad de Weibull tiene amplia aplicación en ingeniería porque no solamente se aplica para describir la resistencia a la fractura de materiales sino que también puede usarse para describir distribuciones de tamaño de partícula, en hidrología, para predecir eventos climáticos extremos; por ejemplo, inundaciones y lluvias torrenciales, y terremotos, para analizar sobrevoltajes en sistemas eléctricos, para análisis de supervivencia y, más recientemente, en la búsqueda y recuperación de información de internet [48]. De este modo, la variable aleatoria x no solo se refiere a la resistencia mecánica de un material sino a cualquier variable aleatoria de interés en un población dada.

Por definición [48,49], la función de densidad de probabilidad de Weibull no aplica para variables aleatorias negativas y no puede usarse para describir procesos en los cuales la media y la mediana son la misma; e.g., cuando la población puede describirse por una $\mathbf{N}(\mu, \sigma^2)$. Así mismo, la asimetría propia de $w(x; k, \lambda)$ limita su aplicación para describir poblaciones que puedan ser modeladas con una distribución log-normal de probabilidad.

Para poder aplicar la función de densidad de probabilidad de Weibull en el análisis de un conjunto de datos, se deben determinar los parámetros de forma y de escala de la función. Esto puede hacerse mediante el siguiente procedimiento, que corresponde a una linealización de $W(x; k, \lambda)$:

→ Estimar la probabilidad acumulada de la función, $P(W \leq w_j)$ como:

$P(W \leq w_j) = P_w = \frac{j-0,5}{n}$. Donde, j es el contador de los datos ordenados y n es el número total de datos de la muestra. De manera alternativa y para muestras pequeñas, $n < 30$, P_w puede también estimarse usando: $P_w = \frac{j-0,375}{n+0,25}$. En este sentido, Datsiou y Overend [47] presentan una muy interesante revisión de los métodos para estimar P_w .

→ Graficar $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P_w}\right)\right)$ en función de $\ln(x)$.

→ Ajustar la curva obtenida a una línea recta, e.g., use la función de ajuste lineal de Excel. La pendiente de la recta obtenida es k y el valor absoluto del corte es $k\ln(\lambda)$.

El ejemplo siguiente ilustra el procedimiento presentado arriba.

EJEMPLO III.3 -Interactivo- determinación de los parámetros de una distribución de probabilidad de Weibull

Datsiou y Overend [47] analizaron la aplicación de la distribución de probabilidad de Weibull para predecir la resistencia mecánica a la fractura del vidrio. Uno de los grupos de muestras que estudiaron presentó los siguientes valores de resistencia a la fractura, τ_f , [MPa]: 93,24; 94,57; 99,89; 103,31; 105,22; 108,83; 112,90; 115,41; 121,42; y, 129,66. Determine los parámetros de forma, k , y de escala de la distribución de probabilidad de Weibull que servirían para modelar la población de donde provienen los datos de la muestra arriba estudiada.

Rta/

- Siguiendo los pasos descritos arriba, se hace la siguiente tabla:

Tabla 11. Tabla para elaborar el gráfico de ajuste de datos a una distribución de densidad de probabilidad del tipo Weibull.

τ_f , [MPa]	j	$\ln(\tau_j)$	$P_w = \left(\frac{j - o, 375}{n + 0,25} \right)$	$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_w} \right) \right)$
93,24	1	4,5352	0,0610	-2,7660
94,57	2	4,5493	0,1585	-1,7567
99,89	3	4,6041	0,2561	-1,2179
103,31	4	4,6377	0,3537	-0,8291
105,22	5	4,6561	0,4512	-0,5107
108,83	6	4,6898	0,5488	-0,2284
112,90	7	4,7265	0,6463	0,0387
115,41	8	4,7485	0,7439	0,3091
121,42	9	4,7993	0,8415	0,6107
129,66	10	4,8649	0,9390	1,0286

- Se grafica $\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_w} \right) \right)$ en función de $\ln(\tau_j)$.

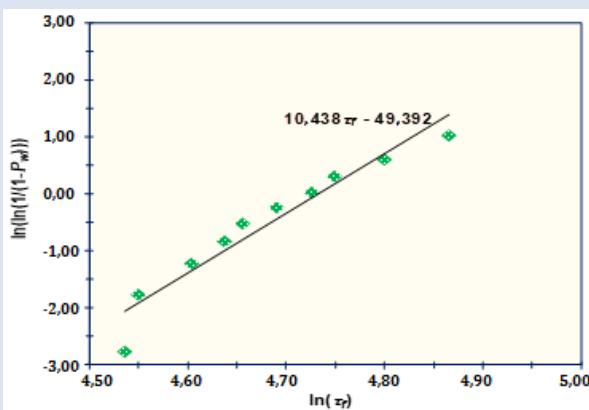


Figura 26. Gráfico de ajuste de datos para la estimación de parámetros de una distribución de probabilidad de Weibull

La ecuación presentada en el gráfico se obtuvo mediante una regresión lineal de los datos en Excel. De acuerdo con esta regresión, el parámetro de forma de la distribución de probabilidad es: $k \approx 10,4$, mientras que el parámetro de escala es $\lambda \approx \exp(49,392/10,438) \approx 113,5$.

- Haga un gráfico de $w(\tau_f; 10,4, 113,5)$. ¿Qué observa?
- ¿Cuál es la probabilidad de que el tipo de material analizado en este ejemplo se fracture bajo un esfuerzo de 100 MPa?
- Determine los esfuerzos que exhibirían unos materiales cuyas probabilidades de fractura son del 18, 32, 47, 63 y 77%.
- Repita el análisis anterior usando el estimador de probabilidad acumulada de Hazen, ver [47].

ALGUNOS CONCEPTOS PARA NO OLVIDAR

MUESTREO ALEATORIO

La aleatoriedad del muestreo en diseño de experimentos es una condición obligatoria para poder someter los datos recolectados a las técnicas estadísticas de análisis. Debe tomarse en cuenta que por limitaciones propias de la experimentación, es casi siempre imposible realizar todas las mediciones posibles en una población.⁴

ESTADÍSTICO

Se define como cualquier función de las observaciones de una muestra que no contiene parámetros desconocidos. Los parámetros más importantes en estadística son la media y la varianza.

ESTIMADORES PUNTUALES

Casi nunca se pueden conocer la media y la varianza de una población. En consecuencia, en estadística se recurre a los denominados estimadores puntuales construidos a partir de las mediciones que se hagan en las muestras aleatorias tomadas. Como podría esperarse, los estimadores de μ y σ^2 se derivan del promedio y de la varianza muestral.

Vale la pena recordar que:

Sea una muestra con valores experimentales: y_1, y_2, \dots, y_n , el promedio se define como:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}.$$

Mientras que la varianza muestral se define como:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}. \text{ En esta ecuación, es importante resaltar que } n-1 \text{ son los grados de libertad}$$

y que el numerador $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$ es una suma de cuadrados. Los grados de libertad representan

el número de elementos independientes en la suma de cuadrados.

⁴ Para una población con tamaño N , el número posible de muestras con tamaño n con igual probabilidad es

$$\frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Una expansión posterior de estos conceptos nos llevará al denominado análisis de varianza (**ANOVA**).

EJERCICIOS

1. Hossain et al. [50] investigaron cómo la potencia y el tiempo de uso de una celda fotovoltaica para la electrólisis de agua afectaban la producción de H₂. Los resultados de sus experimentos dieron los siguientes volúmenes de producción de H₂ [Nm³] -N = valores medidos a 1 atm de presión y 25°C-: 45; 59; 44; 20; 46,5; 70,5; 40,5; 39,8; 47; 45; 40; 75; 38. Elabore un diagrama de caja y bigotes junto con un gráfico de normalidad para este conjunto de datos y determine si pueden modelarse usando una N(μ, σ^2).
2. Simões Amaral et al. [51] analizaron la emisión de material particulado debida a la combustión de madera en chimeneas residenciales. En particular, los autores definieron un factor de emisión de material particulado, EF_{PM} = gPM/kg_{combustible}, como métrica para sus estudios. Los resultados del EF_{PM} para la emisión de material particulado del tipo PM_{2,5} a partir de la combustión de madera de bosque fueron: 14,20; 20,20; 13,40; 10,00; 9,90; 19,10; 16,00; 16,30; 6,70; 15,10; 11,70; 6,20; 9,80; 10,20; 5,20; 7,90; 5,80; 10,00; 8,30; 8,70; 13,00; 6,90; 7,80; 13,00; 12,00; 21,00; 18,00; 14,00; 0,90; 0,20; 1,80; 2,60. ¿Pueden estos datos modelarse con una distribución N(μ, σ^2)?, ¿por qué? Los autores también presentaron un análisis de los resultados de emisiones de PM_{2,5} obtenidos bajo condiciones controladas en diversos laboratorios de investigación, EF_{PM}: 16,10; 7,50; 2,22; 11,40; 7,34; 9,87; 10,40; 16,30; 5,81; 13,50; 16,60; 9,93; 29,40; 42,90; 18,90; 29,00; 11,60; 7,80; 6,50; 23,50; 23,40; 38,40; 36,20; 20,50; 12,50; 70,50; 38,30; 18,20; 11,40; 52,20; 12,20; 12,70; 16,10; 10,40; 5,90; 10,20; 3,90; 3,18; 5,66. Elabore histogramas para comparar este nuevo grupo de resultados con los reportados antes. ¿Qué observa?, ¿obedece este último grupo de datos una distribución normal de probabilidad? En caso de que su respuesta sea negativa, ¿podrían modelarse con una distribución log-normal?, ¿por qué? Si ambos grupos de datos siguen distribuciones de probabilidad diferentes, ¿es razonable compararlos directamente?
3. Haga un resumen del artículo: Problems with Using the Normal Distribution – and Ways to Improve Quality and Efficiency of Data Analysis, Limpert & Stahel [52]. ¿Cree usted que es necesario cerciorarse la validez del supuesto de normalidad cuando se analizan datos en ciencias e ingeniería?

DISTRIBUCIONES CONSTRUIDAS A PARTIR DE LA DISTRIBUCIÓN NORMAL

A partir de la Distribución Normal Estandarizada, ha sido posible desarrollar otras distribuciones de probabilidad de gran utilidad estadística. Aquellas que son cruciales para el diseño de experimentos se presentan a continuación.

DISTRIBUCIÓN χ^2

La distribución χ^2 (léase ji-cuadrado) se define a partir de la definición de una nueva variable aleatoria χ^2 que corresponde a la suma de los cuadrados de un conjunto de variables aleatorias normales independientes estandarizadas, así: $\chi^2 = \sum_{i=1}^k z_i^2$

Esta variable sigue una distribución χ^2 con k grados de libertad. La función de densidad de probabilidad correspondiente es: $f(\chi^2) = \frac{1}{2^{k/2} \Gamma(\frac{k}{2})} (\chi^2)^{(k/2)-1} e^{-\frac{\chi^2}{2}}$, $\chi^2 > 0$

Tal como sucede con la distribución de probabilidad normal, la distribución χ^2 es compleja analíticamente y los cálculos de probabilidades que de ella se derivan se hacen por medio de métodos numéricos. En el contexto de este libro, el resultado más relevante que se obtiene a partir de la distribución χ^2 concierne la distribución de probabilidad que sigue la varianza puesto

que el cociente $\frac{SS}{\sigma^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{\sigma^2}$ sigue una distribución χ^2 con $n-1$ grados de libertad, i.e. χ_{n-1}^2 .

Este resultado es sumamente importante pues sirve para hacer un puente matemático que permite estimar la varianza poblacional con la varianza muestral. Las inferencias logradas se aprovechan para revelar relaciones entre variables aleatorias que se comportan de acuerdo con una distribución normal dada.

DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT

Una de las primeras distribuciones que se derivan de la distribución χ^2 es la denominada distribución **t de Student**. La distribución se define para dos variables independientes; una normal estandarizada z y otra χ_k^2 (donde, k señala los grados de libertad de la segunda) las cuales definen la nueva variable aleatoria $t_k = \frac{z}{\sqrt{\chi_k^2/k}}$. La variable t_k sigue entonces una distribución de

probabilidad ***t de Student*** con ***k*** grados de libertad, la cual se comporta de acuerdo con la función de densidad de probabilidad:

$$f(t) = \frac{\Gamma[(k+1)/2]}{\sqrt{\pi k} \Gamma(k/2)} \frac{1}{[(t^2/k)+1]^{(k+1)/2}}, -\infty < t < \infty.$$

La media y varianza poblacionales de la distribución ***t*** son $\mu=0$ y $\sigma^2=k/(k-2)$, $k > 2$, respectivamente.

La relación entre la distribución ***t de Student*** y una muestra aleatoria: y_1, y_2, \dots, y_n con distribución de probabilidad ***N(μ, σ²)*** se establece a través de la ecuación: $t = \frac{\bar{y}-\mu}{\sqrt{s^2/n}}$ que se

distribuye de acuerdo con la distribución ***t de Student*** con ***n-1*** grados de libertad. Teniendo en cuenta que esta distribución depende de los grados de libertad de la muestra, es más conveniente pensar en que ***t de Student*** es una familia de distribuciones de probabilidad en lugar de ser una única distribución de probabilidad. Esta característica hace que ***t de Student*** tenga un carácter mucho más general para describir un conjunto de datos que ***N(μ, σ²)***.

La distribución ***t de Student*** es de suma importancia para el análisis estadístico de muestras cuyo tamaño es considerado pequeño. Empíricamente, se dice que una muestra es pequeña si $n < 30$. La distribución ***t de Student*** tiene una forma similar a la distribución normal de probabilidad siendo igual a esta última cuando sus grados de libertad tienden a infinito. En la práctica, no hay una gran diferencia entre las dos distribuciones cuando el número de datos de la muestra supera treinta. Cualitativamente, un gráfico de la distribución ***t de Student*** se presenta más ancho hacia los extremos. Tal anchura tiende a la de la distribución normal de probabilidad con el aumento en el tamaño de la muestra.

Como apunte histórico, el nombre de la distribución se debió al hecho que su descubridor, o inventor dependiendo de cómo uno lo vea, William Sealy Gosset, solamente pudo publicar su hallazgo [53] bajo el pseudónimo ***Student*** debido al cumplimiento de las estrictas normas de confidencialidad a las que estaba sometido como trabajador de la cervecería Guinness en Dublin.

DISTRIBUCIÓN *F DE FISHER*

La distribución ***F de Fisher*** relaciona dos variables aleatorias independientes del tipo χ^2 con u

y v grados de libertad: χ_u^2 y χ_v^2 . A partir de estas variables, se define la variable $F = \frac{\chi_u^2/u}{\chi_v^2/v}$. Dada

la conexión entre una distribución χ_k^2 y la varianza, la nueva variable F será una herramienta esencial para comparar varianzas en el diseño de experimentos (prueba ***ANOVA***). La función de densidad de probabilidad, $h(F)$, de una variable F es:

$$h(F) = \frac{\Gamma[(u+v)/2] \left(\frac{u}{v}\right)^{u/2} F^{(u/2)-1}}{\Gamma(u/2) \Gamma(v/2) \left[\left(\frac{u}{v}\right)F+1\right]}, \quad 0 < F < \infty.$$

El uso de la distribución ***F*** para hacer inferencias sobre las varianzas de dos poblaciones en relación a las varianzas muestrales; de muestras aleatorias de tamaño n_1 y n_2 , respectivamente,

obtenidas en un experimento dado está basado en que el cociente $\frac{s_1^2}{s_2^2}$ se distribuye de acuerdo

con una distribución ***F*** con n_1-1 y n_2-1 grados de libertad (F_{n_1-1, n_2-1}).

Las distribuciones presentadas en esta sección tienen una utilidad similar a la Normal Estandarizada pues sirven para modelar o predecir el comportamiento de poblaciones a partir de la toma de muestras.

Ejercicios sobre distribuciones χ_k^2 , t_n y F_{n_1-1, n_2-1}

1. Si X es una variable aleatoria que se puede modelar con una distribución χ_k^2 con seis grados de libertad, calcular:
 - (a) $P(X \leq 6)$
 - (b) $P(3 \leq X \leq 9)$.
2. Repita los cálculos anteriores si la distribución tiene cero, uno, tres, ocho, dieciséis y cuarenta grados de libertad.
3. Si T obedece una distribución *t-Student* con ocho grados de libertad, calcule:
 - (a) $P(T \geq 1)$;
 - (b) $P(T \leq 2)$
 - (c) $P(-1 < T < 1)$.

4. Repita los cálculos anteriores si la distribución tiene cero, uno, tres, ocho, dieciséis y cuarenta grados de libertad.
5. Repita los incisos 2 y 4 para una distribución F_{n_1-1, n_2-1} , considerando que las variables aleatorias de los puntos 1 y 3 se distribuyen de acuerdo con funciones de densidad de probabilidad χ_k^2 .

CAPITULO IV

DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE UNA VARIABLE: CASOS 1¹ Y 2¹

¿Qué es un diseño experimental 1¹?

Un diseño 1¹ es aquel en el que se estudia el comportamiento de una variable (o factor) comparado con su comportamiento a lo largo del tiempo o al número de muestras tomadas. Para ello, se requiere poseer información previa sobre el sistema estudiado. Por ejemplo, se deben tener registros históricos del comportamiento de la variable. Tales registros deben llevar a conocer los valores de la media y la varianza poblacional. Los diseños 1¹ son de particular interés en sistemas donde se deseé controlar el desempeño de un proceso a lo largo del tiempo. Así, este tipo de diseño es muy común en el control de calidad. Otra manera común en libros de estadística y diseños de experimentos de llamar a los diseños 1¹ es referirse a ellos como pruebas de hipótesis. En este libro, haremos una primera aproximación al análisis de los resultados de este tipo de experimentos mediante la construcción de intervalos de confianza.

¿Qué es un Intervalo de Confianza?

En la vida diaria, ingenieril y científica es supremamente difícil conocer los parámetros de una población puesto que esto presupone la realización de un censo. En particular, es muy raro que se conozcan la media y la varianza de una población; a menos que esta sea muy modesta. e.g., el triste caso de las especies en vías de extinción. En vista de lo anterior, el investigador se ve abocado a emplear herramientas de estadística inferencial para estimar los parámetros de la población. Como se discutió en páginas anteriores, lo usual es tomar muestras aleatorias de la población objeto de estudio, calcular los estadísticos que se derivan de tal muestreo; el promedio y la varianza muestral, y emplear, por ejemplo, las distribuciones de probabilidad para estimar los parámetros mediante los estadísticos calculados. Un intervalo de confianza es entonces un intervalo de valores calculado a partir de los estadísticos de las muestras estudiadas y contrastados con una expresión ligada a una distribución de probabilidad adecuada en el cual se estima que se encuentra un cierto parámetro estadístico. Existen así dos tipos principales de intervalos de confianza; los que se refieren a la media y los que se refieren a la varianza poblacional. A continuación, analizaremos los intervalos de confianza para la media.

INTERVALOS DE CONFIANZA PARA LA MEDIA

Un intervalo de confianza para la media (μ) define los valores entre los cuales ésta se encontraría a partir del valor del promedio (\bar{y}) asumiendo que la población se comporta de acuerdo con una determinada función de densidad de probabilidad. Lo más común es que esta función de probabilidad sea la **Distribución Normal Estandarizada (z)** o una de aquellas que de ella se deriva como la **t-Student, t_v** .

¿Cómo se construye un Intervalo de Confianza para μ ?

De acuerdo con el teorema del límite central, si el número de muestras aleatorizadas que se toman de una población aumenta, ésta se comportará de acuerdo con $N(\mu, \sigma^2)$. Ya que los experimentos solamente nos permiten calcular el promedio (\bar{y}), el trabajo del investigador consiste en usar las propiedades de $N(\mu, \sigma^2)$ para estimar una región donde pueda estar μ basándose en \bar{y} . Teniendo en cuenta las propiedades que comparten $N(\mu, \sigma^2)$ y $N(0, 1)$, esta última es la herramienta indicada para construir un intervalo de confianza para la media; dadas ciertas condiciones. En tal instancia, se debe, de entrada, determinar si los datos de las muestras recolectadas se ajustan bien a una curva de normalidad; z_j vs. y_j , usando el procedimiento descrito en la página 60. Sin embargo, tal como se comprobó en el ejemplo citado en esa página, para muestras con un número de datos modesto la curva de normalidad no tiene un ajuste satisfactorio. De manera empírica, se ha observado que lo anterior sucede cuando $n < 30$. Por tanto, se aconseja emplear $N(0, 1)$ solamente para experimentos con $n \geq 30$ mientras que para $n < 30$ es más apropiado emplear la distribución t_v . Teniendo en cuenta esto, el procedimiento para construir un intervalo de confianza para μ a partir de $N(0, 1)$ para $n \geq 30$ está basado en asociar μ , \bar{y} y z . Esto se logra aplicando la definición de z : $z = \frac{\bar{y} - \mu}{\sigma_{\bar{y}}}$. Si en esta ecuación se despeja μ , se encuentra que: $\mu = \bar{y} - \sigma_{\bar{y}}z$. Así, si se conocen $\sigma_{\bar{y}}$ y z , se puede determinar el valor de μ . Sin embargo, hay que tener presente que, por un lado, $\sigma_{\bar{y}}$ también es un parámetro de la población; calculado como $\sigma_{\bar{y}} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}}$, donde σ_0 es el valor de la desviación estándar poblacional; posiblemente conocido a través de registros históricos, que en la mayoría de los casos también es desconocido, y que, por otro lado, z solamente puede conocerse cuando se asocia a un determinado valor de probabilidad. Para el caso que nos compete, $n \geq 30$, se tiene

que $\sigma_{\bar{y}}$ puede aproximarse como: $\sigma_{\bar{y}} \approx \frac{s_{\bar{y}}}{\sqrt{n}}$. Es importante señalar que la aproximación anterior es poco rigurosa y que, por tanto, **no se recomienda**, en general, usar $N(0, 1)$ cuando se desconoce la varianza poblacional. La alternativa ante esto es usar la distribución ***t-Student***. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, cuando $n > 30$, la diferencia entre las predicciones hechas con $N(0, 1)$ y ***t-Student*** se hacen mínimas y despreciables en muchos casos.

Respecto a \bar{z} , es indispensable definir una cierta probabilidad asociada para poder tener su valor. A esta probabilidad se le llamará nivel de confiabilidad y al resto de la probabilidad con la que se alcanza el 100% del nivel de confiabilidad se le denominará α o **error tipo-I**. Por definición, el nivel de confiabilidad es: $1 - \alpha$. Gráficamente, un intervalo de confianza para μ basado en $N(0,1)$ y tomando un nivel de confiabilidad de $1 - \alpha$ se ve así cuando se asocia a los valores posibles del promedio:

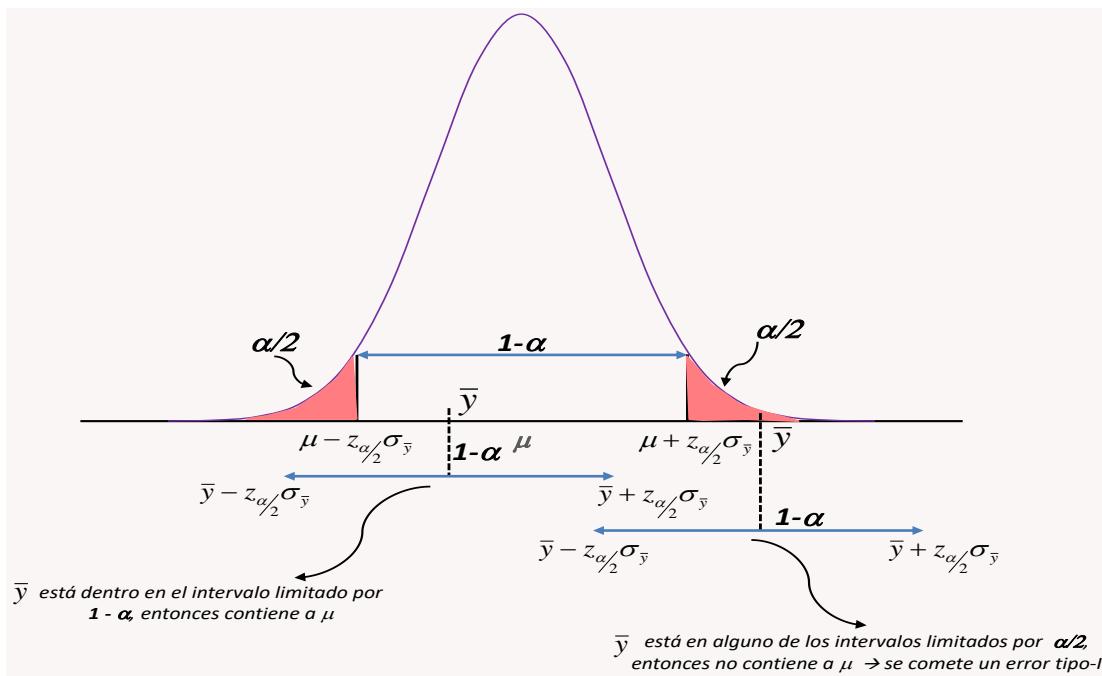


Figura 27. Esquema ilustrativo de la construcción de un intervalo de confianza para μ

El gráfico ilustra los siguientes hechos:

- (i) \bar{y} corresponde a uno de los valores de la población estudiada, mientras que μ se desconoce, pero está en el centro de la distribución normal que describe la población.

- (ii) Como el intervalo de confianza se construye a partir de la muestra, el intervalo construido en el eje que representa los valores de las muestras tiene una amplitud similar al de la población.
- (iii) Si el valor del promedio cae dentro del intervalo definido por el nivel de confianza (probabilidad) $1 - \alpha$; la media poblacional se encuentra dentro de este intervalo. La estimación de la media poblacional es entonces exitosa.
- (iv) Si el valor del promedio se encuentra dentro de alguno de los intervalos definidos por la probabilidad α , la media poblacional no estará en el intervalo construido y se cometerá un **error tipo-I**.

La manera matemática de expresar los conceptos anteriores es:

$$P(\bar{y} - |z_{\alpha/2}| \sigma_{\bar{y}} \leq \mu \leq \bar{y} + |z_{\alpha/2}| \sigma_{\bar{y}}) = 1 - \alpha$$

Ésta es la definición de un intervalo de confianza para la media poblacional de una población que puede modelarse a través de la Distribución Normal de Probabilidad. Como observación, se expresa $z_{\alpha/2}$ en términos de su valor absoluto $|z_{\alpha/2}|$ para evitar cambios de signo en la desigualdad. Esto además está de acuerdo con el concepto de distancia entre μ y \bar{y} .

Ejemplo de construcción de intervalos de confianza para μ

Construir intervalos de confianza para la media poblacional de los datos del ejemplo III.1, los cuales cumplen con el supuesto de normalidad:

Tabla 12. Mediciones del peso de catalizador ($w_{cat} [=] g$)

$(W_{Cat} [=] g)$		
3,0673	3,0835	3,0845
3,0728	3,0820	3,0722
3,0409	3,0442	3,0558
3,0262	3,0977	3,0815
3,0349	3,0350	

- i) Intervalo de confianza del **99,99%**.
- Para este caso, $\alpha = 1 - 0,9999 = 0,0001$.
 - Dado este valor, $\alpha/2 = 0,0001/2 = 0,00005$.
 - Con este valor, se calcula el valor $z_{\alpha/2} \approx -3,8910$ y $|z_{\alpha/2}| \approx 3,8910$. Para el cálculo se usó la Función de Excel: **DISTR.NORM.ESTAND.INV(probabilidad)**; donde, probabilidad = $\alpha/2$.)

- La varianza poblacional se aproxima a partir de: $\sigma_{\bar{y}} \approx \frac{s_{\bar{y}}}{\sqrt{n}}$. Para estos datos: $s_{\bar{y}} \approx 0,0229$ g; $\sqrt{n} = \sqrt{14} \approx 3,7417$. Así, $\sigma_{\bar{y}} \approx 0,00612$ g. Por otro lado, $\bar{y} \approx 3,0628$ g.
 - El intervalo de confianza del 99,99% para $\mu_{w_{cat}}$ queda entonces:
- $$3,0628 - 3,8910 \times 0,00612 \leq \mu_{w_{cat}} \leq 3,0628 + 3,8910 \times 0,00612 =$$
- $$= 3,0390 \leq \mu_{w_{cat}} \leq 3,0865.$$

El lector puede notar que el ancho de un nuevo intervalo de confianza estará dado por el valor $z_{\alpha/2}$, solamente. Por otro lado, es de resaltarse que en este ejemplo violamos el principio de que no se debe usar **$N(0,1)$** cuando se desconoce la varianza poblacional y que tampoco se cumplió el precepto empírico de no emplear **$N(0,1)$** para $n < 30$. A continuación, se explica entonces un método apropiado para hacer un intervalo de confianza para μ bajo las condiciones actuales.

¿Cómo construir un intervalo de confianza para μ , si $n < 30$ y se desconoce σ^2 ?

Como se dijo antes, lo mejor en estos casos es emplear la distribución **t_n** . Hay tres justificaciones claves para usar la **Distribución t de Student (t_{n-1})** en lugar de **$N(0,1)$** : (i) La muestras con tamaños menores a 30 tienden a no ajustarse lo suficientemente bien a una distribución **$N(0,1)$** . Así, el valor de ajuste, **R^2** , del gráfico de normalidad tiende a ser menor a 0,95. (ii) La varianza poblacional y la varianza muestral tienden a estar demasiado alejadas. De este modo, la estimación del valor z a través de la expresión: $z = \frac{\bar{y} - \mu}{\sigma_{\bar{y}}} \approx \frac{\bar{y} - \mu}{s_{\bar{y}}/\sqrt{n}}$ redundante

en un error demasiado alto; lo cual también expresa el hecho que los datos están alejados de poder ser modelados a través de una **Distribución Normal**. (iii) Se puede demostrar⁵ que $\frac{\bar{y} - \mu}{s_{\bar{y}}/\sqrt{n}}$ se distribuye de acuerdo con una **Distribución t de Student, con $n - 1$ grados de libertad (t_{n-1})**.

libertad (t_{n-1}). Los grados de libertad son, como la expresión lo indica, iguales al número de datos de la muestra menos uno (1).

En el cálculo de intervalos de confianza, se sustituyen simplemente $z_{\alpha/2}$ y $\sigma_{\bar{y}}$: $P(\bar{y} - |t_{\alpha/2,n-1}| s_{\bar{y}}/\sqrt{n} \leq \mu \leq \bar{y} + |t_{\alpha/2,n-1}| s_{\bar{y}}/\sqrt{n}) = 1 - \alpha$

⁵ Ver el artículo original de "Student" sobre su distribución: ***On the error of counting with haemacytometer*** [114] y la interesante historia del "Estudiante" en [115].

Ejemplo de construcción de intervalos de confianza para μ

Repetir el cálculo del intervalo de confianza del 99,99% del ejemplo anterior considerando esta vez la **Distribución t de Student**.

- (i) Los datos y el intervalo por construir no cambian: $\alpha/2 = 0,0001/2 = 0,00005$.

➤ Con este valor, se calcula el valor $t_{\alpha/2, n-1} = t_{0,00005, 13} \approx -5,928$ y $|t_{\alpha/2, n-1}| \approx 5,928$.

(Función Excel: **INV.T.2C(probabilidad; grados de libertad)**). Excel devuelve

$|t_{\alpha/2, n-1}|$ por defecto)

➤ Ni la estimación de la varianza poblacional, $\sigma_{\bar{y}} \approx 0,00612$ g ni $\bar{y} \approx 3,0628$ g cambian.

➤ El intervalo de confianza del 99,99% para μ_{wcat} queda entonces:

$$3,0265 \leq \mu_{wcat} \leq 3,0990.$$

Compare este resultado con el anterior. ¿Qué opina?

¿Cómo saber si los intervalos de confianza construidos son adecuados?

Hasta ahora, hemos explicado cómo construir intervalos de confianza para la media usando las **distribuciones de probabilidad normal estandarizada** y **t de Student**. Vimos que la función **N(0,1)** debe usarse solamente en los casos en que se conoce la varianza poblacional. Esto puede subsanarse parcialmente estimando la varianza poblacional a partir de un registro histórico de datos grande o para una muestra grande, $n > 30$. Sin embargo, lo más conveniente es siempre usar **t de Student** cuando se desconoce la varianza poblacional, más aún si la muestra es pequeña, $n < 30$. Por otro lado, como se expuso antes, la distribución **t de Student** tiene su origen en la distribución normal de probabilidad. En consecuencia, se puede decir, en general, que la población muestreada debe cumplir el supuesto de normalidad. Así las cosas, para verificar si los intervalos de confianza construidos para la media con estas dos distribuciones de probabilidad son adecuados se debe comprobar este supuesto. Para ello, se puede hacer un diagrama de cajas y bigotes para la muestra tomada y observar: (i) **que no haya datos atípicos (¡Muy importante!)**; y, (ii) que las cajas tengan anchuras similares de modo que la mediana y el promedio no se diferencien fuertemente. Este modo de verificación es particularmente útil cuando las muestras son pequeñas. De otro modo, la elaboración de un gráfico de normalidad es recomendada.

EJERCICIOS

1. Construya intervalos de confianza del 35, 43, 57, 68, 87, 90, 95, 99 y 99,99999% para μ usando los datos de los ejercicios en las páginas 46-50 del libro. ¿Qué tendencia observa en cuanto al nivel de confianza y la amplitud de los intervalos?, ¿son adecuados estos intervalos de confianza?
2. Para el ejemplo de la página 49, elabore un gráfico de probabilidad usando la **Distribución t-Student** en lugar de **N(0,1)**. Describa paso a paso la metodología empleada.
3. De acuerdo con Navidi [26], la **Distribución t-Student** no debe usarse si la muestra contiene datos atípicos. Analice los siguientes problemas determinando primero si es posible aplicar $t_{\alpha/2, n-1}$ para construir intervalos de confianza del 93,8 y 97,6%.
3.1 Una de los principales efluentes de las refinerías (entre ellas, la Refinería de Barrancabermeja) y campos petroleros es el fenol. Existen serios indicios de los nocivos efectos de este compuesto en la salud y el ambiente [54]. En particular, la presencia de este compuesto en ríos y lagunas induce graves efectos sobre las poblaciones de peces; donde se ha reportado que produce problemas de infertilidad y mutaciones genéticas. Además, el fenol puede acumularse en estos mismos peces que son, en muchas ocasiones, consumidos por la población. La eliminación de fenol de efluentes es entonces objeto de investigación. En el caso de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS, un estudio reciente por parte del grupo de investigación **Interfase** buscaba comparar el potencial uso de dos carbones activados como adsorbentes en un proceso de absorción de fenol de efluentes [55]. Los carbones activados probados fueron un carbón activado comercial (CC) y uno producido a partir de llantas (CL). Los resultados de las pruebas de adsorción para cada carbón fueron:

Tabla 13. Resultados de las pruebas de adsorción para cada carbón

Cantidad de fenol adsorbido (qe) [mg Fenol/g adsorbente]			
Carbón CC		Carbón CL	
11,466	11,532	2,406	2,846
11,229	12,222	2,533	2,971
11,948	11,834	2,779	2,774
11,366	12,236	2,601	2,826
12,060	11,866	2,875	2,695
12,241	12,252	2,808	2,648
11,845		2,956	

3.2 La producción mundial de propileno (propeno: C₃H₆) se estima en 80 MTon [36]. El propileno hace parte de las llamadas moléculas plataforma; aquellas que sirven como intermediarios en la síntesis de compuestos de alto valor agregado, y es esencial para la producción de numerosos plásticos y resinas. El propileno se puede producir a partir de dos procesos catalíticos principales: la deshidrogenación directa de propano y la deshidrogenación oxidativa del propano (DHOP). El segundo proceso tiene la ventaja de consumir menos energía y extender el tiempo de vida útil del catalizador. Sin embargo, en la reacción de DHOP se presenta una fuerte competencia entre reacciones que producen monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO₂) y la de producción de propileno. Por ello, se requiere diseñar nuevos catalizadores con mejor selectividad hacia propileno. Un estudio publicado en ACS Catalysis [37] compara el desempeño de dos tipos de materiales catalíticos en la reacción de DHOP efectuada a dos temperaturas (723 K y 748 K) y presión atmosférica. A continuación, se presentan los resultados de este estudio en términos de la selectividad a propileno obtenida:

Tabla 14. Resultados del experimento en términos de la selectividad a propileno

Ensayo	Selectividad a Propileno (Sc _{C3H6})			
	T=748K		T=723K	
	Catalizadores A	Catalizadores B	Catalizadores A	Catalizadores B
1	0,18	0,24	0,57	0,18
2	0,37	0,38	0,75	0,37
3	0,53	0,39	0,47	0,53
4	0,31	0,47	0,52	0,31

Construya intervalos de confianza antes indicados para cada temperatura sin tener en cuenta el tipo de catalizador. Haga lo mismo, pero ahora teniendo en cuenta el tipo de catalizador. Finalmente, repita los procedimientos contando solo con el número del ensayo como variable. Compare los resultados de los análisis anteriores.

SOBRE LAS PRUEBAS DE HIPÓTESIS DE EXPERIMENTOS 1¹

Todo experimento conlleva siempre una noción preconcebida del resultado que puede dar. A tal noción se le llama **hipótesis**. En consecuencia, una definición apropiada de **hipótesis** es que es una idea que necesita ser demostrada experimentalmente. Desde el punto de vista de la estadística, las hipótesis que se postulan se refieren usualmente a parámetros estadísticos como la media y la varianza poblacional. Básicamente, una prueba de hipótesis estadística juzga si un grupo de datos pertenece a una misma población. Para el DdE, probar hipótesis sobre la media y la varianza poblacional se constituye en la herramienta principal para decidir si una **variable de entrada** ejerce un **efecto estadísticamente significativo** sobre **la(s) variable(s) respuesta** del **proceso** estudiado. De manera general, una **prueba de hipótesis** para un experimento 1¹ consiste en comparar un determinado valor de un estadístico, e.g., el **promedio** o la **varianza muestral**, contra la información que se tenga sobre el parámetro estadístico correspondiente. Se trata entonces de sacar conclusiones sobre poblaciones a partir de los estadísticos derivados de los resultados de un **muestreo aleatorio**.

La **prueba de hipótesis** produce un **valor de probabilidad** (que, por supuesto, se encuentra entre 0 y 1) que nos describe el **grado de certeza** que se tiene sobre la **veracidad** de la hipótesis postulada para el parámetro estadístico investigado. Para obtener tal valor, se requerirá el uso de una distribución de probabilidad adecuada para los datos derivados del DdE efectuado. El cálculo de este valor de probabilidad está directamente ligado a la determinación de un **estadístico de prueba** como ***z*, *t*, χ^2 o *F***.

Así, un **estadístico de prueba** es el valor que asume la variable aleatoria ligada a la distribución de probabilidad usada como puente entre la muestra y la población; e.g., ***z*** para muestras grandes que siguen una distribución normal y cuya varianza poblacional se conoce. El estadístico de prueba se usa para sopesar la fortaleza de la evidencia en contra de la llamada hipótesis nula, **H_0** . Por un lado, la evidencia a la que nos referimos es la información recolectada en el nuevo experimento. Por otro lado, la **hipótesis nula** es, en esencia, una declaración de que el experimento o proceso está produciendo resultados similares a los de un registro histórico o de que los cambios de la(s) variable(s) respuesta observados al modificar la(s) variable(s) de entrada son el resultado de las variaciones aleatorias entre la muestra tomada y la población. Así, H_0 es una manera de decir que los cambios efectuados en un proceso no han cambiado sus productos.

La hipótesis contraria a H_0 se denomina **hipótesis alternativa** (H_1) y expresa el hecho de que ha habido un cambio estadísticamente significativo en el experimento o proceso gracias a las modificaciones de la(s) **variable(s) de entrada**.

PROCEDIMIENTO PARA ENUNCIAR UNA PRUEBA DE HIPÓTESIS DE UN EXPERIMENTO 1¹

Para enunciar una prueba de hipótesis de un experimento 1¹, se escoge el parámetro estadístico adecuado para describir los cambios que el proceso pueda experimentar. Una práctica corriente es postular hipótesis que contrasten ciertos valores de μ_0 o σ_0^2 (históricos, por ejemplo) de la media o la varianza poblacional en términos de desigualdades respecto a sus valores teóricos (μ y σ^2 ; los cuales usualmente son desconocidas). Como se dijo antes, los estadísticos: \bar{y} y $s_{\bar{y}}$ representan la evidencia recolectada para evaluar el contraste planteado en la prueba de hipótesis.

Enunciación formal de pruebas de hipótesis para μ y σ^2 en un experimento 1¹

Las hipótesis sobre μ y σ^2 pueden enunciarse así:

$H_0: \mu = \mu_0; \mu \geq \mu_0; \mu \leq \mu_0$. De manera análoga, $H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2; \sigma^2 \geq \sigma_0^2; \sigma^2 \leq \sigma_0^2$.

$H_1: \mu \neq \mu_0; \mu < \mu_0; \mu > \mu_0$. $H_1: \sigma^2 \neq \sigma_0^2; \sigma^2 < \sigma_0^2; \sigma^2 > \sigma_0^2$.

MÉTODO GENERAL PARA HACER UNA PRUEBA DE HIPÓTESIS

Conceptualmente, la realización de una prueba de hipótesis es análoga a la construcción de un intervalo de confianza. El concepto del método de prueba se puede representar por el siguiente diagrama:

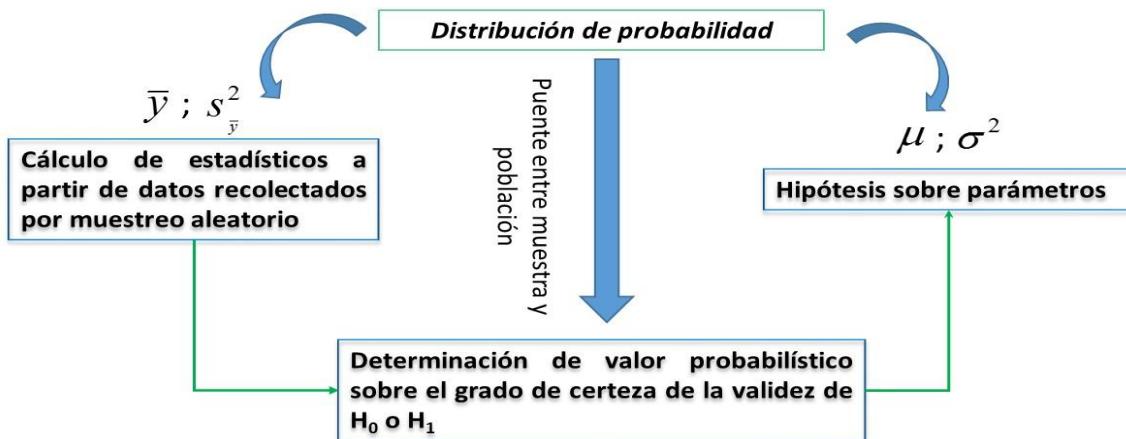


Figura 28. Esquema ilustrativo de la metodología para la prueba estadística de hipótesis.

Puesto en palabras, las pruebas de hipótesis se postulan para la media y varianza poblacional y se construyen a partir del conocimiento de valores de los estadísticos tendiendo un enlace entre éstos y los parámetros históricos (ojo: μ_0 no es μ) mediante una distribución de probabilidad adecuada.

PASOS GENERALES PARA HACER UNA PRUEBA DE HIPÓTESIS 1¹

1. Definir H_0 y H_1 con respecto de los parámetros estadísticos de la variable respuesta por analizar y de los cuáles se tenga un registro histórico; i.e., valores μ_0 y σ_0^2 .
2. Asumir que H_0 se cumple; i.e., asumir que no hay evidencia suficiente para afirmar que la variable de entrada manipulada cambia significativamente a la variable respuesta.
3. Calcular el valor del **estadístico de prueba** apropiado.
4. Calcular el valor de la probabilidad que corresponde al estadístico de prueba. Este valor se denomina **valor-p**. El **valor-p** también es llamado **nivel de significancia observado**. El **valor-p** es la probabilidad ligada a que una variable respuesta sea cambiada significativamente dentro de los límites del intervalo de valores donde se encontraría el parámetro estadístico probado (i.e., un intervalo de confianza para el parámetro definido a partir del **valor-p**). Entre menor sea el valor-p, mayor será la certidumbre de poder rechazar H_0 . Esto está relacionado con el mismo concepto detrás de la construcción de intervalos de confianza puesto que el **valor-p es el valor del error tipo-I (α) inherente** a la certidumbre de la prueba de hipótesis realizada.
5. Sacar una conclusión sobre la fortaleza existente al momento de asumir que la variable de entrada estudiada modificó a la variable respuesta.

CASOS PARTICULARES DE PRUEBAS DE HIPÓTESIS SOBRE μ EN EXPERIMENTOS 1¹

Nota clave: Es muy importante recordar que aunque una comparación directa entre μ_0 y \bar{y} puede dar la impresión que se tiene una respuesta inmediata a la prueba de hipótesis; e.g. si $\bar{y} > \mu_0$, uno tendría la impresión que es muy poco probable que $H_0: \mu > \mu_0$ no puede rechazarse. Lo cierto es que las pruebas de hipótesis se postulan sobre la media poblacional μ que es un parámetro con valor desconocido y del cual solamente se puede determinar un probable intervalo en el que puede hallarse. Por tanto, lo que la hipótesis mide es si bajo las nuevas condiciones de la experimentación hay una probabilidad de que μ ya no se encuentre en el intervalo de valores (\sim intervalo de confianza) en que se pensaba que estaba. En otras palabras, se evalúa si el proceso ha sido alterado por el cambio efectuado en una de sus variables de entrada de modo que la variable respuesta ha cambiado significativamente en comparación con lo que se sabía de ella. Es de tenerse en cuenta que los posibles cambios que se registren en el experimento están también ligados a la variabilidad de los resultados.

En muchos experimentos del tipo 1¹, es usual conocer o tener una estimación razonable del valor de la varianza poblacional. En particular, cuando se usan instrumentos estandarizados para los cuales los fabricantes realizan múltiples pruebas que garanticen la precisión de las medidas que el aparato otorga. En los casos donde σ^2 se conoce ($\sigma^2 = \sigma_0^2$), las pruebas de hipótesis sobre μ se pueden efectuar de acuerdo con el siguiente procedimiento provisto por *Navidi* [26].

1. Definir la hipótesis por probar; $H_0: \mu = \mu_0; \mu \geq \mu_0 \circ \mu \leq \mu_0$.
2. Dado que se conoce σ^2 , el estadístico de prueba recomendado es z siempre y cuando los datos de la muestra se puedan modelar con una función $N(\mu_0, \sigma_0^2)$. El estadístico de prueba se calcula de acuerdo con:
$$z = \frac{\bar{y} - \mu_0}{\sigma_{\bar{y}}}$$
.
3. Se calcula el **valor-p** correspondiente al z del paso anterior. Este **valor-p** es el área bajo la curva de la distribución normal estandarizada y depende de H_1 de acuerdo con:

$$H_1: \mu > \mu_0 \rightarrow \text{valor-p} = \text{área a la derecha de } z.$$

$$H_1: \mu < \mu_0 \rightarrow \text{valor-p} = \text{área a la izquierda de } z.$$

$$H_1: \mu \neq \mu_0 \rightarrow \text{valor-p} = \text{suma del área de las colas cortadas por } z \text{ y } -z.$$

Ejemplos de Pruebas de Hipótesis sobre μ para Experimentos 1¹ cuando σ^2 es conocida

Para el caso del peso del catalizador descrito en la página 61 el fabricante de la balanza garantiza una varianza $\sigma_0^2 \approx 0,0025 \text{ g}^2$ en las medidas del instrumento. Además, históricamente, el peso de catalizador para estos ensayos ha sido $\mu_{\text{wcat}} \approx 3,1501 \text{ g}$. Con esta información, determine el nivel de significancia observado (**valor-p**) frente a la posibilidad de que la media de las medidas hechas por el estudiante sea significativamente diferente a la media μ_{wcat} en los siguientes sentidos: (a) mayor; (b) menor; (c) completamente diferente.

Rta/ Las hipótesis por probar son:

Para el caso a), el enunciado plantea que se haga la comparación en función de si μ es mayor que $\mu_{\text{wcat}} \approx 3,1501 \text{ g}$. La negación de esta hipótesis es que μ es menor que μ_{wcat} . Esta negación es H_0 . En consecuencia, las hipótesis por probar son:

$$H_0: \mu \leq 3,1501 \text{ g} \text{ y } H_1: \mu > 3,1501 \text{ g}.$$

El caso b) es contrario al a):

$$H_0: \mu \geq 3,1501 \text{ g} \text{ y } H_1: \mu < 3,1501 \text{ g}.$$

Finalmente, para el caso c) se tiene:

$$H_0: \mu = 3,1501 \text{ g} \text{ y } H_1: \mu \neq 3,1501 \text{ g}.$$

Procedemos ahora a probar cada una de estas hipótesis.

(a) $H_0: \mu \leq 3,1501 \text{ g}$ y $H_1: \mu > 3,1501 \text{ g}$.

La distribución de probabilidad para el histórico de la población corresponde a

$$N(3,1501, 0,0025).$$

- ii. Se calcula el estadístico de prueba para la distribución anterior: $z = \frac{\bar{y} - \mu_0}{\sigma_{\bar{y}}}$,
$$z = \frac{3,0628 - 3,1501}{0,05 / \sqrt{14}} \approx -6,533.$$
 Recordar que $\bar{y} \approx 3,0628 \text{ g}$. En la ecuación aplicada, se usó σ_0^2 / \sqrt{n} que es el **Error Estándar** para el estadístico de prueba.
- iii. Con el valor del estadístico de prueba z se halla el **valor-p** que para este caso ($H_1: \mu > \mu_0$) es el área a la derecha del valor de z . Este valor es: $1 - P(z < -6,533) = 1 - 3,22 \times 10^{-11} \approx 1,0$. Por tanto, **valor-p** $\approx 1,0$.

Con estos resultados es posible construir una gráfica que representa la prueba de hipótesis realizada, así:

Gráfico correspondiente a la prueba de hipótesis para $H_0: \mu \leq 3,1501$ g.

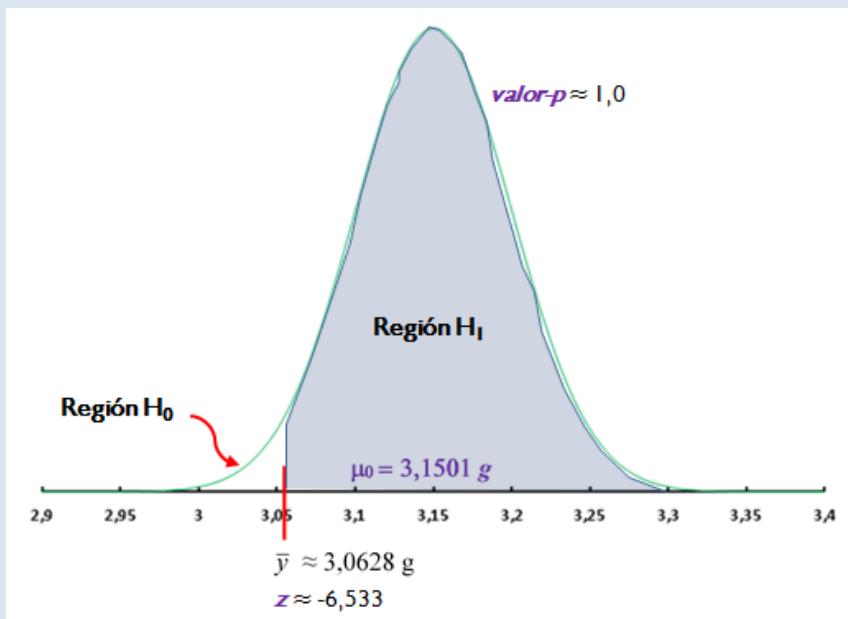


Figura 29. Gráfico ilustrativo de la prueba de hipótesis del caso a) del ejercicio: prueba de cola derecha.

La interpretación práctica de la prueba obtenida es que no existe evidencia ($\text{valor-}p \approx 1,0$) para asegurar que, bajo las condiciones del experimento ejecutado, el promedio calculado es significativamente mayor que la media del peso del catalizador. Aunque la conclusión obtenida pueda parecer contraintuitiva, de acuerdo con el gráfico presentado, el lector debe recordar que, en una prueba de hipótesis, entre más pequeño sea el **valor-*p*** existe más certeza de la validez de H_1 puesto que el **valor-*p* es equivalente al error tipo-I** de la prueba.

(b) $H_0: \mu \geq 3,1501$ g y $H_1: \mu < 3,1501$ g.

En este caso, la distribución de probabilidad asociada sigue siendo la misma:

N(3,1501, 0,0025). El valor numérico $z \approx -6,533$ no cambia. Como $H_1: \mu < 3,1501$ g, el valor-*p* es el área a la izquierda de z ; i.e. $\text{valor-}p = P(z < -6,533) \approx 3,22 \times 10^{-11}$.

El gráfico correspondiente a la prueba de hipótesis para el caso (b) es:

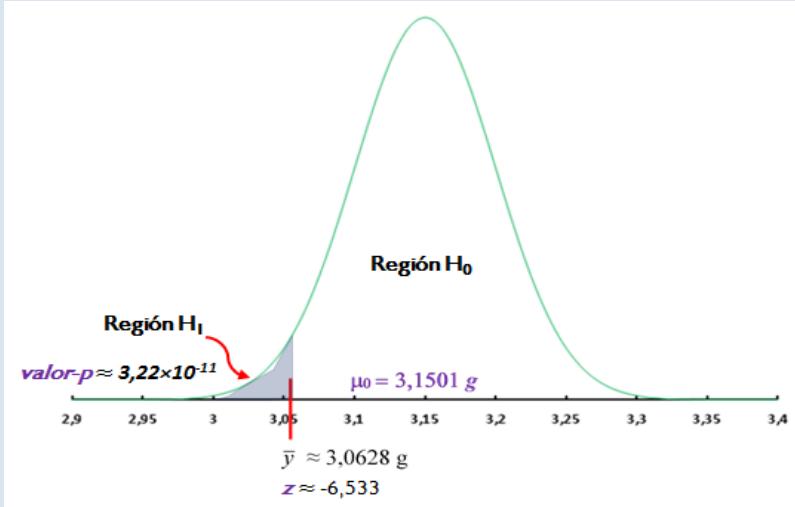


Figura 30. Gráfico ilustrativo de la prueba de hipótesis del caso a) del ejercicio: prueba de cola izquierda.

Dado el **valor-p** obtenido, se concluye que existe evidencia suficiente para considerar veraz la hipótesis alternativa; i.e., el promedio de la muestra tomada es significativamente menor que la media del peso del catalizador estudiado por el estudiante.

(c) $H_0: \mu = 3,1501 \text{ g}$ y $H_1: \mu \neq 3,1501 \text{ g}$.

Lo único que cambia aquí respecto a los casos (a) y (b) es la definición del **valor-p**, que ahora corresponde a: $\text{valor-}p = 2 \times P(z < -6,533) = 2 \times 3,22 \times 10^{-11} \approx 6,44 \times 10^{-11}$. Esto lleva a concluir que la evidencia es suficiente para decir que hubo un cambio significativo en la variable respuesta; en otras palabras, el promedio de la muestra tomada es significativamente diferente de la media histórica de los pesos del catalizador. El gráfico de esta prueba es:

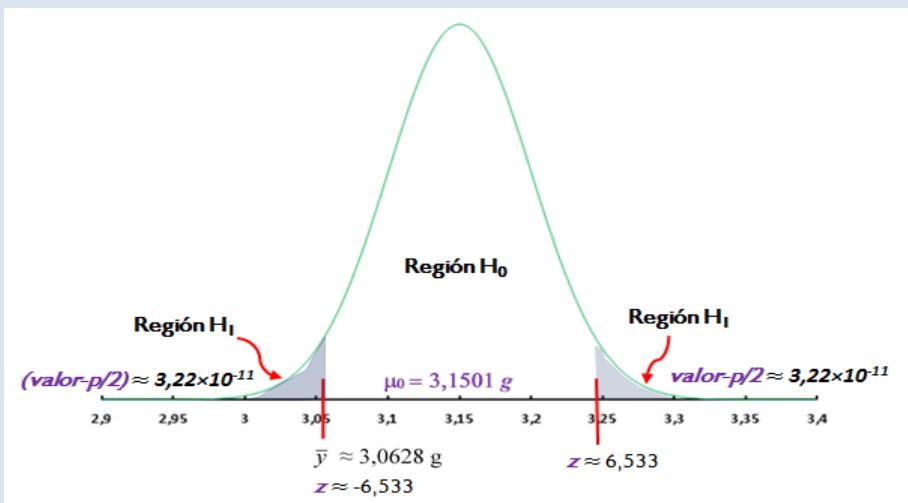


Figura 31. Gráfico ilustrativo de la prueba de hipótesis del caso a) del ejercicio: prueba de dos colas.

MÉTODO ALTERNATIVO PARA LAS PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Una alternativa frente a las pruebas de hipótesis basadas en el cálculo del **valor-*p*** consiste en asumir un determinado valor del **error tipo-I** y calcular con base en éste el valor del estadístico de prueba (Z_{crit}) comparándolo con aquel obtenido con los valores de \bar{y} , μ_0 y σ_0 correspondientes al experimento cuyo efecto se desea determinar. En este método, se suele fijar un valor del **error tipo-I, $\alpha = 0,05$** . Escoger 0,05 como valor del error tipo-I corresponde a postular que la probabilidad de equivocarse en la decisión tomada es una en veinte (1/20). Sin embargo, no existe ninguna justificación teórica para escoger un valor determinado de α ; su escogencia es, más que todo, producto de las costumbres del experimentador. Un inconveniente bastante frecuente respecto al método de escoger α a priori es saber qué hacer cuando se obtiene un **valor-*p*** muy cercano a α ; e.g., para una prueba dada se obtienen los **valores-*p*** de: 0,046 y 0,052. ¿Cuál de estos resultados se puede considerar como fiable para $\alpha = 0,05$? La respuesta es que ambos o cualquiera de los dos; dependiendo de lo que decida el experimentador. Para evitar ambivalencias u otro tipo de confusión con este método, la mejor costumbre es siempre reportar el **valor-*p*** para dejar en evidencia la robustez de la conclusión declarada.

EL VALOR-P NO ES LA PROBABILIDAD DE QUE H_0 SEA VERDADERA

De acuerdo con lo desarrollado en las páginas anteriores, se podría pensar que el **valor-*p*** es la probabilidad de que H_0 sea verdadera puesto que entre más grande éste sea, menor es la certeza de poder rechazar la hipótesis nula. Este no es el caso. De acuerdo con **Navidi** [26], el **valor-*p*** debe interpretarse como la probabilidad de observar un valor extremo de un estadístico como \bar{y} , dado que el mismo puede cambiar cuando se realiza un experimento varias veces. Por su parte, H_0 es una declaración que siempre puede o no rechazarse independientemente de que el experimento se repita las veces que se desee.

Pruebas cuando se desconoce la varianza poblacional

Tal como se hace para los intervalos de confianza, cuando no se conoce la varianza poblacional se puede hacer una estimación de ésta por medio de la varianza muestral. Aquí también se debe considerar el tamaño de la muestra. Si se trata de una muestra grande, $n > 30$, se puede recurrir a la distribución **$N(0,1)$** para calcular el estadístico de prueba (Z). Aunque, **estrictamente, no se debe usar esta distribución sin saber la varianza poblacional**. De hecho, lo que se debe

hacer es usar la distribución **t-Student** y se usa t_{n-1} como estadístico de prueba. Sin embargo, la diferencia entre los resultados que arrojan las pruebas de hipótesis con los estadísticos **z** y t_{n-1} para $n > 30$ son prácticamente los mismos. A continuación, un ejemplo.

Ejemplos de pruebas de hipótesis sobre μ para experimentos 1^1 cuando σ^2 es desconocida

Ejemplo 1: Para el caso del peso del catalizador descrito en la página 61, se perdió el manual del fabricante del instrumento. Por tanto, no existe información sobre la varianza. Se cuenta, sin embargo, con el registro histórico del peso de catalizador: $\mu_{wcat} \approx 3,1501$ g. Probar la hipótesis de si las medidas recolectadas por el estudiante en sus experimentos difieren significativamente del histórico del laboratorio.

Rta/ Dado que se pregunta si las medidas difieren significativamente del histórico, las hipótesis por probar son:

$$H_0: \mu = 3,1501 \text{ g} \rightarrow \text{No difieren significativamente.}$$

$$\text{y } H_1: \mu \neq 3,1501 \text{ g} \rightarrow \text{Difieren significativamente}$$

Los pasos para la prueba son:

- i. Se sabe que: $\bar{y} \approx 3,0628$ g; $s_{\bar{y}} \approx 0,0229$ g; y, $n = 14$. Como no se conoce la varianza poblacional y $n < 30$, el estadístico de prueba debe ser t_{n-1} .
- ii. Se estima el valor de la desviación estándar a partir de los datos de la muestra:

$$\sigma_{\bar{y}} \approx \frac{s_{\bar{y}}}{\sqrt{n}} = \frac{0,0229}{\sqrt{14}} \approx 0,00612.$$

- iii. Se calcula el valor del estadístico de prueba, t_{n-1} :

$$t_{13} = \frac{\bar{y} - \mu_0}{\sigma_{\bar{y}}} = \frac{3,0628 - 3,1501}{0,00612} \approx -14,264.$$

Usando la función de Excel: **DISTR.T.CD(14,264;13)**, se obtiene $P(t_{13} > 14,264) \approx 1,28 \times 10^{-9}$. De lo que se desprende que $\text{valor-}p \approx 2 \times 1,28 \times 10^{-9} \approx 3,56 \times 10^{-9}$. Si se usa **DISTR.T.2C(14,264;13)** se obtiene directamente el **valor-*p*** para la prueba planteada. Este valor indica que se puede rechazar con comodidad la hipótesis nula. En conclusión, sí hubo un cambio significativo en la medida del peso del catalizador para los ensayos realizados por el estudiante.

Ejemplo 2:

Para los datos correspondientes al tamaño de partículas metálicas en un catalizador PdPt/TiO₂ presentados en el ejemplo de la página 40, pruebe la hipótesis de que una partícula de **18,2 nm** es significativamente diferente a la media poblacional construida a partir de un intervalo de confianza del 95.

Rta/ Antes de construir el intervalo de confianza, lo más conveniente es determinar la posible existencia de datos atípicos en la medida realizada. Para esto, se elabora un diagrama de cajas y bigotes con los 202 datos de la muestra tomada:

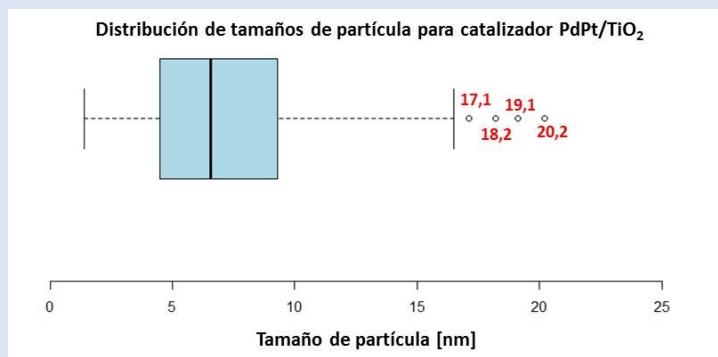


Figura 32. Diagrama de cajas y bigotes para ilustrar la distribución de tamaños de partícula de un catalizador PdPt/TiO₂

Rta/ El gráfico indica que existen cuatro datos atípicos: 17,1; 18,2; 19,1; 20,2 nm. Dado que estos valores se desvían mucho de la distribución normal, se descartarán para la construcción del intervalo de confianza. Por tanto, el número de datos pasa de 202 a 198.

El intervalo de confianza se construye usando el procedimiento descrito en las páginas 73-77.

La muestra es grande: **n = 198; $\alpha = 0,05$** ; dado que es un intervalo de dos colas, se usa **$\alpha/2 = 0,025$** , para el cual **$|z_{\alpha/2}| = 1,96$** . Los estadísticos de interés dan: $\bar{y} \approx 7,0$ nm; $S_{\bar{y}} \approx 3,5$ nm. La desviación estándar poblacional se estima en $\sigma_{\bar{y}} \approx 0,25$ nm.

Con estos datos, se determina el I.C. del 95% en:

$$\bar{y} - |z_{\alpha/2}| \sigma_{\bar{y}} \leq \mu \leq \bar{y} + |z_{\alpha/2}| \sigma_{\bar{y}} = 6,5 \text{ nm} \leq \mu \leq 7,5 \text{ nm}$$

Una vez construido el intervalo de confianza, se procede a realizar la prueba de hipótesis pedida. Como el valor por probar es mayor que el límite superior del I.C., se tomará este límite como el valor **μ_0** contra el que se probará el nuevo resultado. Además, lo más razonable es hacer la prueba de hipótesis considerando la alternativa de que la media poblacional sea mayor que el valor **μ_0** . La prueba queda formalmente así:

$$H_0: \mu < \mu_0 \approx 7,5 \text{ nm}$$

$$H_1: \mu > 7,5 \text{ nm}$$

Por tanto, $\bar{y} = 18,2$. De esta manera, el estadístico de prueba da: $z = \frac{\bar{y} - \mu_0}{\sigma_{\bar{y}}} = \frac{18,2 - 7,5}{0,25} \approx 42,32$.

Aplicando la función de Excel correspondiente, $\text{valor-}p \approx 0$. Lo cual indica que hay evidencia suficiente para rechazar H_0 . Este resultado es esperado dado que el dato examinado se catalogó como atípico; lo cual implica que representa un cambio fuerte en la variable respuesta del experimento y que pertenece a una población diferente de la del conjunto de datos no atípicos. En las medidas realizadas conviene revisar el origen de tal dato.

Ejercicios de pruebas de hipótesis sobre la media poblacional de experimentos 1¹

1. Para el ejercicio del Challenger (página 46), considere el promedio de una muestra adicional con los valores: 31, 33, 35, 32, 30, 31. Considerando los valores reportados originalmente como el histórico de las medidas realizadas, pruebe la hipótesis de que los valores de la muestra aquí presentada son significativamente diferentes al histórico.
2. Para el ejercicio de los contenidos de metales pesados en crudos pesados (página 49), si históricamente el costo de procesamiento del crudo en la refinería es directamente proporcional al contenido de níquel en el crudo; ¿cuál es la probabilidad de que este costo aumente si históricamente la media de contenido de níquel ha sido de 3,6 ppm con un coeficiente de variación del 15%?
3. Resuelva los ejercicios del inciso 5, página 57, aplicando la metodología de las pruebas de hipótesis.

PRUEBAS DE HIPÓTESIS SOBRE LA VARIANZA

Así como se analizan diseños 1¹ desde las pruebas de hipótesis sobre la media, también es posible hacer pruebas de hipótesis sobre la varianza poblacional. Las hipótesis son de la misma naturaleza en ambos casos, pero debe advertirse que las pruebas sobre la varianza poblacional son fuertemente dependientes de la normalidad de los datos. Muy pequeñas desviaciones pueden producir resultados muy imprecisos. Por este motivo, no se recomienda, en general, usar estas pruebas de hipótesis a menos que se tengan muestras de tamaño grande (quizá $n > 150$) cuyo comportamiento se ajuste muy bien a una distribución normal de probabilidad ($R^2 > 0,97$ en el

gráfico de normalidad)⁶. En consideración de lo anterior, Navidi [26] no recomienda emplear este tipo de pruebas de hipótesis para comprobar el supuesto de varianza constante en diseños 1¹ (ver sección siguiente).

Sobre la varianza es posible formular las siguientes hipótesis:

$$H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2$$

$H_1: \sigma^2 \neq \sigma_0^2$ o (prueba de dos colas); $H_1: \sigma^2 > \sigma_0^2$ (prueba de cola derecha); o $H_1: \sigma^2 < \sigma_0^2$ (prueba de cola izquierda)

En estas hipótesis, σ^2 representa la varianza poblacional que será estimada a partir de los resultados obtenidos en la muestra objeto de estudio y σ_0^2 es la varianza poblacional derivada del registro histórico de datos del experimento.

Una vez definidas las hipótesis nula y alternativa, se debe diseñar un procedimiento matemático estadístico para probar la validez de una o de la otra. Los procedimientos existentes recurren al análisis de la validez de la hipótesis nula por razones de simplicidad en la matemática empleada.

¿Cuál es el procedimiento para probar la hipótesis nula?

El estadístico para las pruebas de hipótesis de la varianza está basado en la distribución de probabilidad para una variable aleatoria tipo χ_{n-1}^2 , donde **n-1** representa los grados de libertad de la varianza.

La varianza poblacional histórica (σ_0^2) está relacionada con la varianza muestral (s^2) a través del estadístico χ_{n-1}^2 ; que en este caso denominaremos χ_0^2 , de acuerdo con la expresión:

$$\chi_0^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma_0^2}. \quad \chi_0^2 \text{ tendrá una probabilidad asociada } (\text{valor-}p) \text{ que se puede calcular}$$

numéricamente a partir de la distribución de probabilidad de la variable χ_{n-1}^2 . Gráficamente, esto se representa de la manera siguiente en el caso que la hipótesis alternativa sea de cola derecha $H_1: \sigma^2 > \sigma_0^2$:

⁶ Las recomendaciones dadas están basadas en la experiencia y no tienen un sustento teórico. Por tanto, deben tomarse como una guía y no como leyes o principios estadísticos. En esta instancia, es el investigador quien decide la decisión apropiada a partir de un análisis riguroso de sus datos. Siempre es obligatorio reportar los alcances y supuestos detrás de la decisión tomada.

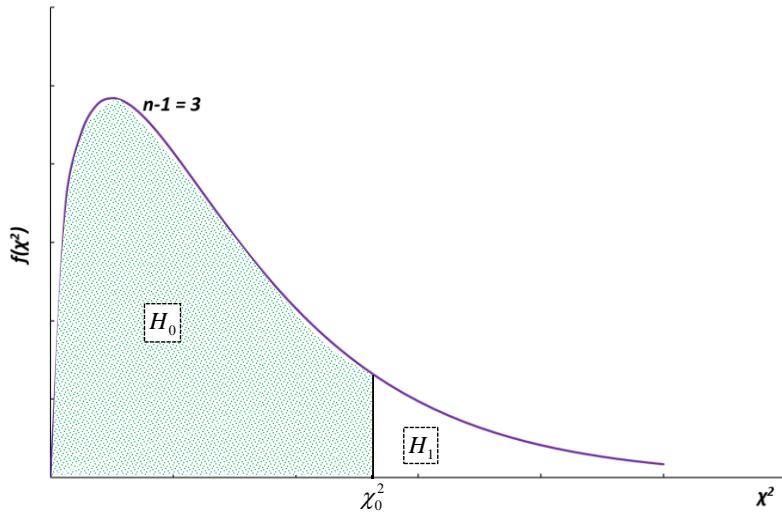


Figura 33. Representación de las regiones correspondientes a las hipótesis: nula $H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2$ y alternativa $H_1: \sigma^2 > \sigma_0^2$ sobre la varianza en un experimento 1'.

En la figura, la probabilidad asociada al valor χ^2_0 corresponderá al límite máximo de confiabilidad con el cual no se puede rechazar la hipótesis nula.

Normalmente, se acostumbra a fijar un límite mínimo de probabilidad bajo el cual es válido rechazar H_0 . Esta probabilidad se designa con la letra griega α y corresponde al llamado **error tipo I** de la prueba estadística. El **error tipo I** representa, en consecuencia, el riesgo que corre el experimentador en rechazar H_0 cuando ésta es verdadera. Otro enfoque común para hacer esta prueba consiste en asignar un valor al **error tipo I** y a partir de allí y considerando los grados de libertad del estadístico, calcular el valor correspondiente de la variable χ^2 (i.e., $\chi_{\alpha*,n-1}^2$); denominado valor crítico de la prueba (χ_{crit}^2), y comparar este valor con el valor χ^2_0 . Para este caso, y dado que el total de la probabilidad es 1, la confiabilidad en rechazar H_0 será precisamente $1 - \alpha$. Los gráficos siguientes ilustran esta prueba para las tres posibles hipótesis alternativas:

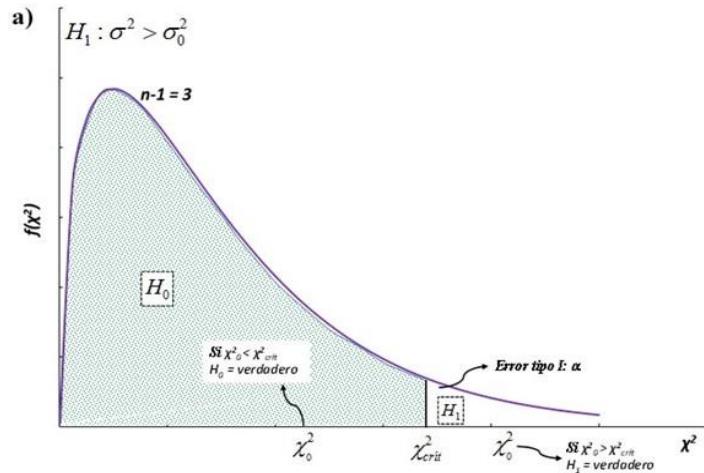


Figura 34a. Representación de las regiones de las hipótesis nula, $H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2$, y alternativa, $H_1: \sigma^2 > \sigma_0^2$, de una prueba de hipótesis de cola derecha para la varianza de un experimento 1¹.

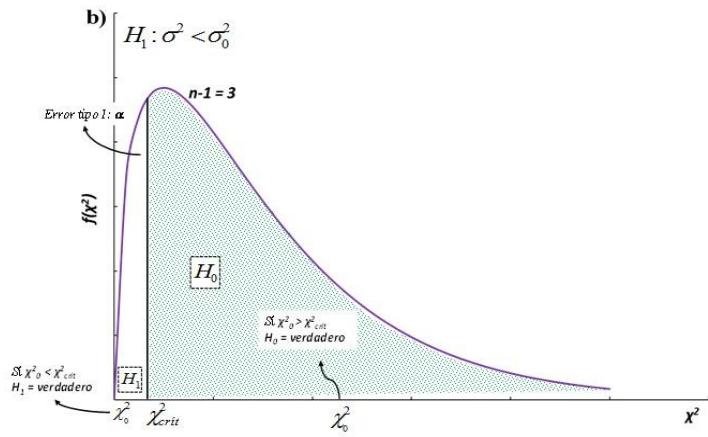


Figura 34b. Representación de las regiones de las hipótesis nula, $H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2$, y alternativa, $H_1: \sigma^2 < \sigma_0^2$, de una prueba de hipótesis de cola izquierda para la varianza de un experimento 1¹.

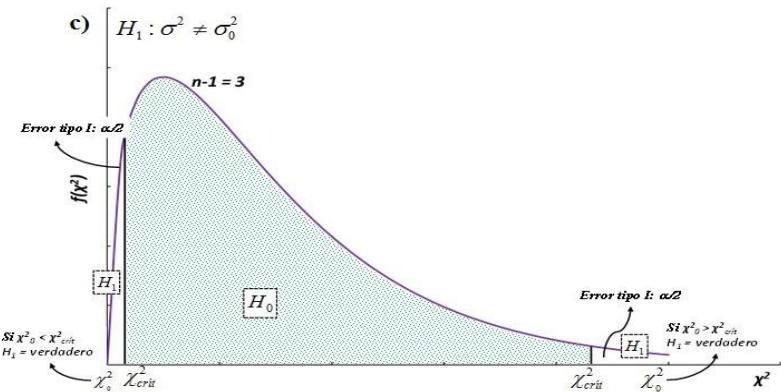


Figura 34c. Representación de las regiones de las hipótesis nula, $H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2$, y alternativa, $H_1: \sigma^2 \neq \sigma_0^2$, de una prueba de hipótesis de dos colas para la varianza de un experimento 1¹.

Ejemplo (Adaptado de [34])

Determine cuáles son los valores críticos del estadístico χ^2_0 para los siguientes niveles de significación, tamaños de muestra e hipótesis.

(a) $\alpha = 0,01$; $n = 20$; $H_0: \sigma^2 = 7$ y $H_1: \sigma^2 \neq 7$;

Rta/ Dadas las hipótesis planteadas, se trata de una prueba de dos colas (Figura 34c). Por tanto, el **error tipo I** debe dividirse en dos zonas de probabilidad $\alpha/2 = 0,01/2 = 0,005$. Los grados de libertad son: $n-1 = \nu = 20 - 1 = 19$. Existen entonces dos valores críticos de χ^2_0 leídos en la cola izquierda:

(i) $\chi^2_{crit} = \chi^2_{\alpha/2, \nu} = \chi^2_{0,005, 19}$. El valor de χ^2_{crit} buscado puede obtenerse de manera directa en una Tabla para la distribución $\chi^2_{\alpha, \nu}$ de cola izquierda. Las entradas de la Tabla se señalan en la **Figura 35** y resultan en el valor $\chi^2_{crit} = \chi^2_{\alpha/2, \nu} = \chi^2_{0,005, 19} = 6,89$. Usando un procedimiento similar, se obtiene un valor $\chi^2_{crit} = \chi^2_{1-\alpha/2, \nu} = \chi^2_{0,995, 19} = 38,6$

Apéndice IV

Valores percentiles (χ^2_p) correspondientes
a la distribución ji cuadrada
con ν grados de libertad
(área sombreada = p)

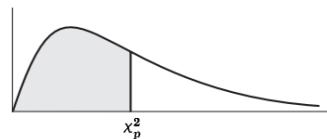


Tabla 15. Lectura del valor $\chi^2_{0,005, 19}$ en una tabla de distribución para la distribución de probabilidad χ^2_ν de cola izquierda. Tomado de [56].

V	$\chi^2_{0,995}$	$\chi^2_{0,99}$	$\chi^2_{0,975}$	$\chi^2_{0,95}$	$\chi^2_{0,90}$	$\chi^2_{0,75}$	$\chi^2_{0,50}$	$\chi^2_{0,25}$	$\chi^2_{0,10}$	$\chi^2_{0,05}$	$\chi^2_{0,025}$	$\chi^2_{0,010}$	$\chi^2_{0,005}$
1	7,88	6,63	5,02	3,84	2,71	1,32	0,455	0,102	0,0158	0,0039	0,0010	0,0002	0,0000
2	10,6	9,21	7,38	5,99	4,61	2,77	1,39	0,575	0,211	0,103	0,0506	0,0201	0,0100
3	12,8	11,3	9,35	7,81	6,25	4,11	2,37	1,21	0,584	0,352	0,216	0,115	0,072
4	14,9	13,3	11,1	9,49	7,78	5,39	3,36	1,92	1,06	0,711	0,484	0,297	0,207
5	16,7	15,1	12,8	11,1	9,24	6,63	4,35	2,67	1,61	1,15	0,831	0,554	0,412
6	18,5	16,8	14,4	12,6	10,6	7,84	5,35	3,45	2,20	1,64	1,24	0,872	0,676
7	20,3	18,5	16,0	14,1	12,0	9,04	6,35	4,25	2,83	2,17	1,69	1,24	0,989
8	22,0	20,1	17,5	15,5	13,4	10,2	7,34	5,07	3,49	2,73	2,18	1,65	1,34
9	23,4	21,7	19,0	16,9	14,7	11,4	8,34	5,90	4,17	3,33	2,70	2,09	1,73
10	25,2	23,2	20,5	18,3	16,0	12,5	9,34	6,74	4,87	3,94	3,25	2,56	2,16
11	26,8	24,7	21,9	19,7	17,3	13,7	10,3	7,58	5,58	4,57	3,82	3,05	2,60
12	28,3	26,2	23,3	21,0	18,5	14,8	11,3	8,44	6,30	5,23	4,40	3,57	3,07
13	29,8	27,7	24,7	22,4	19,8	16,0	12,3	9,30	7,04	5,89	5,01	4,11	3,57
14	31,3	29,1	26,1	23,7	21,1	17,1	13,3	10,2	7,79	6,57	5,63	4,66	4,07
15	32,8	30,6	27,5	25,0	22,3	18,2	14,3	11,0	8,55	7,26	6,26	5,23	4,60
16	34,3	32,0	28,8	26,3	23,5	19,4	15,3	11,9	9,31	7,96	6,91	5,81	5,14
17	35,7	33,4	30,2	27,6	24,8	20,5	16,3	12,8	10,1	8,67	7,56	6,41	5,70
18	37,2	34,8	31,5	28,9	26,0	21,6	17,3	13,7	10,9	9,39	8,23	7,01	6,26
19	38,6	36,2	32,9	30,1	27,2	22,7	18,3	14,6	11,7	10,1	8,91	7,63	6,84

El lector deberá ser cuidadoso cuando emplee Tablas de distribución de probabilidad pues algunas usan la cola izquierda y otras la derecha. Por ejemplo, la Tabla original para la distribución de la variable aleatoria χ^2 [57] fue desarrollada en base a la cola derecha de la distribución usando la integral:

$$P = P_{\vartheta}(\chi^2) = \int_{\chi^2}^{\infty} f(\chi^2) d\chi^2$$

Por tanto, el valor $\chi^2_{0,005,19}$ en esta tabla corresponde a 38,5822 (ver **Tabla 16**) mientras que $\chi^2_{0,995,19} = 6,84398$.

Tabla 16. Lectura del valor $\chi^2_{0,005,19}$ en una tabla de distribución para la distribución de probabilidad χ^2_{ϑ} de cola derecha. Tomado de [57].

$v \setminus P$	0,500	0,250	0,100	0,050	0,025	0,010	0,005
1	0,454937	1,32330	2,70554	3,84146	5,02389	6,63490	7,87944
2	1,38629	2,77259	4,60517	5,99147	7,37776	9,21034	10,5966
3	2,36597	4,10835	6,25139	7,81473	9,34840	11,3449	12,8381
4	3,35670	5,38527	7,77944	9,48773	11,1433	13,2767	14,8602
5	4,35146	6,62568	9,23635	11,0705	12,8325	15,0863	16,7496
6	5,34812	7,84080	10,6446	12,5916	14,4494	16,8119	18,5476
7	6,34581	9,03715	12,0170	14,0671	16,0128	18,4753	20,2777
8	7,34412	10,2188	13,3616	15,5073	17,5346	20,0902	21,9550
9	8,34283	11,3887	14,6837	16,9190	19,0228	21,6660	23,5893
10	9,34182	12,5489	15,9871	18,3070	20,4831	23,2093	25,1882
11	10,3410	13,7007	17,2750	19,6751	21,9200	24,7250	26,7569
12	11,3403	14,8454	18,5494	21,0261	23,3367	26,2170	28,2995
13	12,3398	15,9839	19,8119	22,3621	24,7356	27,6883	29,8194
14	13,3393	17,1170	21,0642	23,6848	26,1190	29,1413	31,3193
15	14,3389	18,2451	22,3072	24,9958	27,4884	30,5779	32,8013
16	15,3385	19,3688	23,5418	26,2962	28,8454	31,9999	34,2672
17	16,3381	20,4887	24,7690	27,5871	30,1910	33,4087	35,7185
18	17,3379	21,6049	25,9894	28,8693	31,5264	34,8053	37,1564
19	18,3376	22,7178	27,2036	30,1435	32,8523	36,1908	38,5822

Ejemplo (Adaptado de [34])

Finalmente, el gráfico que representa la distribución de probabilidad en este caso es:

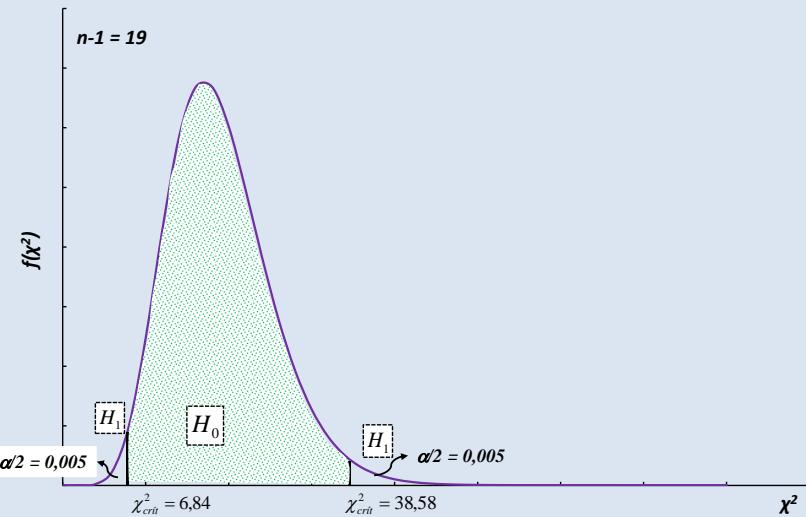


Figura 35. Gráfico que representa la prueba de hipótesis de dos colas para el ejercicio

Como ejercicio, el lector puede calcular los valores χ^2_{crit} para los casos siguientes:

(ii) $\alpha = 0,05$; $n = 12$; $H_0: \sigma^2 = 7$ y $H_1: \sigma^2 < 7$;

(iii) $\alpha = 0,10$; $n = 15$; $H_0: \sigma^2 = 7$ y $H_1: \sigma^2 > 7$

¿Cómo se hace un diseño 1¹? Análisis desde el punto de vista del DdE

Dada su naturaleza, el diseño 1¹ no implica grandes esfuerzos de planificación para ejecutarse. Sin embargo, su planeación y ejecución deben atenerse a los principios fundamentales del diseño de experimentos. En particular:

1. Garantizar la confiabilidad de los instrumentos de medición que se vayan a emplear.⁷
2. Realizar el muestreo de manera aleatoria. En este caso, aquellas medidas de control de calidad que se hacen de manera rutinaria; por ejemplo, a la misma hora, el mismo día, el mismo operador, el mismo lugar, etc, no cumplen el supuesto de aleatoriedad y por tanto los análisis de estadística inferencial que se deseen aplicar carecen de rigurosidad y no pueden emplearse para sacar conclusiones sólidas.
3. Formulación de un modelo estadístico y de hipótesis sobre el modelo. Dado el objetivo de este tipo de diseño experimental, el modelo estadístico por formular es: $y_i = \mu_0 + \varepsilon_i$. En

⁷ En este texto, se entiende como instrumento de medición todo aquel medio que se emplee para la recolección de datos. Así, una balanza y una encuesta se consideran como instrumentos de medición por igual.

palabras, este modelo enuncia que cada medida experimental (y_i) se puede expresar en función de la media poblacional (μ_0); conocida por registros históricos, y un error experimental (ε_i). Considerando este modelo, se formularían hipótesis sobre la media. Tales hipótesis deben cumplir dos supuestos fundamentales: (i) supuesto de normalidad de los datos correspondientes a la muestra recolectada. (ii) Supuesto de varianza constante para el error.

4. Comprobación de las hipótesis formuladas.
5. Elaboración de un reporte estadístico adecuado con conclusiones y recomendaciones.

De especial énfasis es el análisis de los datos adquiridos. Por tanto, a continuación, se presentarán los métodos estadísticos empleados en el análisis de resultados obtenidos en un diseño 1¹. Se empieza por la comprobación de supuestos del modelo.

¿Cómo se comprueba el supuesto de normalidad?

Se emplea la distribución normal estandarizada y su variable aleatoria Z . El supuesto de normalidad se comprueba elaborando un gráfico de z_j en función de y_j , tal como se explicó anteriormente. La gráfica debe presentar una tendencia lineal.

¿Cómo se comprueba el supuesto de varianza constante?

En este caso, es necesario disponer de los registros históricos pues es imperativo comparar las curvas de normalidad del histórico con la del nuevo grupo de datos muestrales. Una vez hecho esto, se determina si las pendientes de las curvas de normalidad son similares. Si éstas lo son, se puede decir que se cumple el supuesto. Como se dijo antes, no es aconsejable emplear pruebas de hipótesis sobre la varianza para comprobar este supuesto. Sin embargo, cuando no es posible obtener el registro histórico de las medidas instrumentales se puede usar la alternativa de realizar una prueba de hipótesis sobre la varianza advirtiendo claramente de las limitaciones que este tipo de pruebas acarrean.

Ejercicios de comprobación de los supuestos fundamentales para diseños 1¹

- Determine si los datos de tamaño de partícula (nm) correspondientes al catalizador del ejemplo ilustrativo sobre histogramas (página 40) cumple con el supuesto de normalidad. Además, compruebe cuál sería el valor del **error tipo I** que habría que asumir para aceptar el supuesto de varianza constante. Asumir que la varianza de una muestra de mil datos para este catalizador; $s_{1000}^2 = 18,7 \text{ nm}^2$, representa la varianza poblacional (σ_0^2).

Repita este mismo tipo de comprobaciones para los siguientes puntos.

- Una refinería convencional recibe crudos de diferente calidad con base en la procedencia de los mismos. La calidad de los crudos puede definirse de diversas maneras. Una de las más comunes es en cuanto a la denominada gravedad API (°API). Así, cuando un crudo tiene °API menor de 20° se considera pesado mientras que si °API es mayor que 40° se considera liviano. A continuación, se presentan datos de °API para la producción de un determinado pozo petrolero colombiano recién descubierto:

Tabla 17. Datos de °API para los crudos provenientes del pozo petrolero Hodor-I.

°API crudos provenientes del pozo Hodor-I					
22,2	19,2	21,0	31,0	31,0	17,7
21,4	13,7	25,9	33,4	27,0	22,9
21,7	20,7	23,3	28,4	17,5	21,5
22,6	24,1	20,5	21,2	15,4	30,8
19,4	28,8	17,8	20,6	17,7	22,2
19,4	29,0	19,0	22,8	28,2	28,0
16,9	23,6	27,7	19,0	12,5	22,9
16,7	18,0	31,7	27,8	17,7	15,4
15,7	20,3				

La varianza histórica para esta situación es $\sigma_0^2 = 30,8 \text{ } ^\circ\text{API}^2$. Repita los cálculos para $\sigma_0^2 = 70,3 \text{ } ^\circ\text{API}^2$ y $\sigma_0^2 = 15,4 \text{ } ^\circ\text{API}^2$, ¿qué observa?

- Los estudiantes del curso de Diseño de Experimentos del primer semestre de 2016 probaron sus habilidades atléticas en una carrera de 100 m planos. Los siguientes fueron los tiempos obtenidos por cada estudiante en la prueba:

Tabla 18. Datos de los tiempos de los estudiantes en la prueba atlética de 100m planos

Tiempos de Carrera de 100 m planos (s)					
23,56	12,42	21,08	13,11	13,26	18,80
12,26	13,44	22,74	19,05	13,53	18,91
17,85	13,81	28,92	17,83	19,16	13,11
17,94	12,64	14,44	17,85	17,32	16,87
18,27	13,11	14,30	17,94	22,30	18,21
17,99	13,26	17,50	23,56	19,49	17,14
18,60	13,53	13,35	12,26	18,27	16,40
18,60	17,85	16,65	17,99	17,94	15,46

La varianza histórica para esta situación es $\sigma_0^2 = 9,9 \text{ s}^2$.

SOBRE LOS DISEÑOS 2¹ O LAS COMPARACIONES ENTRE DOS POBLACIONES

Un diseño experimental ^{2¹} involucra una variable (exponente = 1) que se mide en dos niveles de ésta (base = 2) y tiene por objeto comparar las dos poblaciones –se considera que cada nivel de la variable genera una población– de las cuales se hayan tomado dos muestras aleatorias. Para cada nivel de la variable habrá entonces valores propios de los parámetros y estadísticos respectivos. El objeto del análisis es establecer si existe una diferencia significativa entre los parámetros estadísticos de los dos niveles de la variable que se está estudiando. Dos supuestos fundamentales para la comparación por realizarse son: (i) las observaciones entre los dos niveles de la variable son totalmente independientes; (ii) las poblaciones de cada nivel de la variable se pueden modelar a través del mismo tipo de Distribución de Probabilidad. Esquemáticamente, la comparación se puede ver como lo plantea **Montgomery** [58] para distribuciones normales:

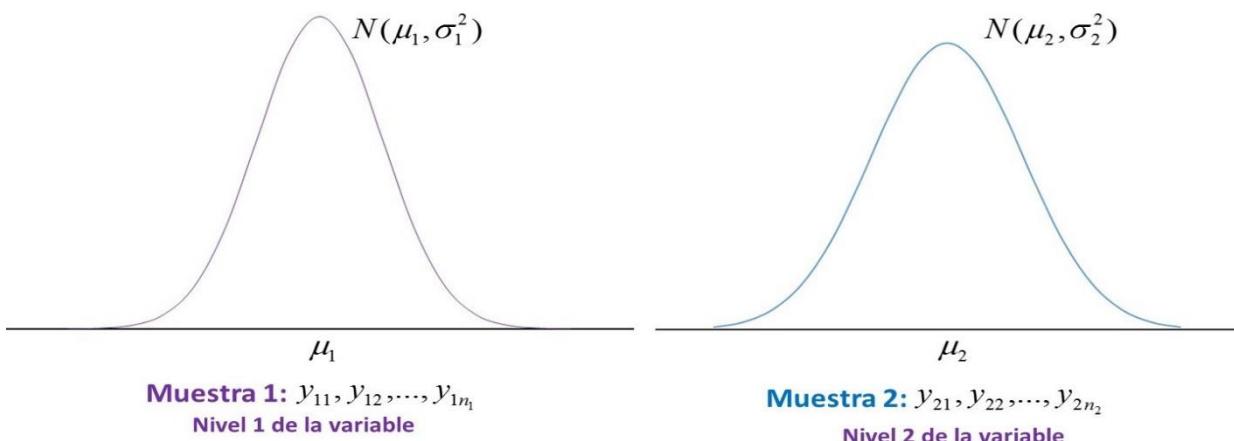


Figura 36. Comparación cualitativa entre dos hipotéticas distribuciones normales que describen dos poblaciones por comparar.

MODELO PARA LOS DISEÑOS 2¹

De manera análoga a lo que se planteó para el diseño 1¹, el modelo a probar en un diseño 2¹ es:

$$y_{ij} = \mu_i + \xi_{ij}; i = 1, 2; j = 1, 2, \dots, n_i.$$

Aquí, y_{ij} representa las observaciones experimentales, μ_i es la **media poblacional** de cada nivel de la variable, ξ_{ij} son los valores del **error aleatorio** inherente a cada medición, i son los niveles de la variable y j son las observaciones correspondientes a cada **nivel i**. Dentro del ξ_{ij} se encierran efectos posibles de variables de entrada no consideradas en el diseño, así como la variación aleatoria de las medidas experimentales. En próximos capítulos usaremos este hecho para expandir el diseño de experimentos a multivariables y multiniveles.

El modelo predice que cada dato medido se puede representar por la media poblacional de cada nivel de la variable más un error aleatorio ligado a cada medición. Un supuesto fundamental del modelo es que ξ_{ij} obedece una distribución normal $N(0, \sigma_i^2)$. Las hipótesis estadísticas por probar se refieren por tanto a este modelo.

HIPÓTESIS POR PROBAR EN DISEÑOS 2¹

La naturaleza de las hipótesis por probar para un diseño 2¹ es la misma que para los diseños 1¹ discutidos antes. La siguiente tabla las resume:

Tabla 19. Tipos de hipótesis para diseños 2¹.

Hipótesis		
Dos Colas	Cola Derecha	Cola Izquierda
	$H_0 : \mu_1 = \mu_2$	
$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$	$H_1 : \mu_1 > \mu_2$	$H_1 : \mu_1 < \mu_2$

En todos los casos, el concepto detrás de la hipótesis nula es que la variable respuesta no se ve afectada por el cambio de nivel en la variable de entrada del proceso. En cuanto a la hipótesis alternativa, ésta puede adaptarse para tres casos que se deseen investigar:

- (i) $\mu_1 \neq \mu_2$: la variable respuesta sufrió una alteración significativa;
- (ii) $\mu_1 > \mu_2$: la variable respuesta aumentó con el cambio del nivel 1 al nivel 2; y,
- (iii) $\mu_1 < \mu_2$: la variable respuesta disminuyó con el cambio del nivel 1 al nivel 2.

En general, (i) sirve para preguntar si un determinado proceso cambia con la variable de entrada, (ii) y (iii) sirven para comparaciones comunes en procesos industriales de control de calidad.

En general, los requerimientos y pasos para analizar los resultados de un diseño **2¹** son similares a los de un diseño **1¹**. Para las pruebas de hipótesis, el siguiente procedimiento general aplica:

(1) Identificar y formular las hipótesis por probar estadísticamente.

(2) Si se conocen las varianzas (σ_1^2 y σ_2^2) de las poblaciones de las cuales se tomaron las muestras, se emplea el estadístico ***z*** para probar las hipótesis sobre las medias poblacionales. En este caso, ***z₀*** (i.e. el valor ***z*** para los datos del experimento) se define como:
$$z_0 = \frac{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}.$$

En esta ecuación, es importante resaltar las siguientes implicaciones:

(i) Si H_0 es: $\mu_1 = \mu_2$, $\mu_1 - \mu_2 = 0$ y la ecuación se simplifica a:
$$z_0 = \frac{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}.$$

(ii) Si por algún motivo, se sabe o presume $\mu_1 \neq \mu_2$, H_0 se puede expresar en los siguientes términos: $\mu_1 - \mu_2 = \Delta_0$ y
$$z_0 = \frac{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - \Delta_0}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}.$$

(iii) Nótese que este procedimiento sirve para obtener un único valor de ***z₀***, lo cual es consecuente con haber supuesto que ambas poblaciones pueden modelarse con el mismo tipo de distribución estadística.

(3) Una vez determinado ***z₀***, se calcula el **valor-p** respectivo y se concluye sobre la significancia estadística de la diferencia entre las medias poblacionales. Cuando impera tomar una decisión se opta por establecer a priori un valor del **error tipo-I** para rechazar ***H₀***.

(4) Si se desconocen σ_1^2 y σ_2^2 , es necesario emplear estadístico ***t_v*** para los cálculos. Existen dos instancias:

(i) $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$. Aquí,
$$t_v = \frac{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - \Delta_0}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$
, donde ***S_p*** es una desviación estándar ponderada que

se calcula con la ecuación:
$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}}$$
. De aquí, es fácil ver los grados de libertad para el estadístico ***t_v***, son ***v = n₁ + n₂ - 2***.

(ii) Si, $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$, el estadístico se calcula con la expresión: $t_v = \frac{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - A_0}{\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n_1 + n_2}}}$. Los grados de libertad, se calculan usando: $v = \frac{\left(\frac{s_1^2 + s_2^2}{n_1 + n_2}\right)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1-1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2-1}}$.

$$\text{de libertad, se calculan usando: } v = \frac{\left(\frac{s_1^2 + s_2^2}{n_1 + n_2}\right)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1-1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2-1}}$$

Para determinar si se aplica 4.i ó 4.ii, se hace con anterioridad la prueba de normalidad comparando las pendientes de las curvas para saber si la varianza es constante o no. Una vez calculado el valor del estadístico, se halla el **valor-p** y se concluye de acuerdo con lo que se haya establecido como estadísticamente significativo. A continuación, se presenta un ejemplo ilustrativo.

Ejemplo de análisis de resultados de experimentos 2¹

El trabajo de investigación titulado: “*Síntesis y evaluación de recubrimientos base fluoruro empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables*” de L. A. Rojas Flórez et al. [59] estudia la resistencia a la corrosión de materiales biocompatibles basados en aleaciones de Mg y modificados con mezclas de HF-NaF (**Mezclas Tipo-I**) y H₃PO₄-NaF (**Mezclas Tipo-II**). Los investigadores emplearon medidas electroquímicas para evaluar la resistencia a la corrosión. En particular, se hicieron ensayos de polarización anódica que sirvieron de base para extraer la densidad de corriente de corrosión ($i_{corr} [=] A/cm^2$); uno de los parámetros que sirve de base para evaluar la resistencia a la corrosión. En general, a mayores valores de i_{corr} , más susceptible es el material a la corrosión. La siguiente tabla resume los resultados obtenidos en el estudio citado:

Tabla 20. Resultados de los experimentos

Mezclas	$1 \times 10^7 \times i_{corr} [=] A/cm^2$
Material Base	1360
Tipo-I-1	0,426
Tipo-I-2	0,899
Tipo-I-3	1,920
Tipo-I-4	2,600
Tipo-II-1	4,740
Tipo-II-2	1,670
Tipo-II-3	1,360
Tipo-II-4	0,940

Los resultados de la Tabla demuestran claramente que el uso de las mezclas propuestas aumenta la resistencia a la corrosión del material final. Sin embargo, se desea saber si las mezclas Tipo-II; que están elaboradas con compuestos menos peligrosos, presentan una mejor resistencia a la corrosión.

Rta/Dadas las condiciones del problema, la **variable de entrada** estudiada fue el tipo de Mezcla para recubrir el material base y la variable respuesta fue i_{corr} . Las hipótesis por probar son:

$H_0: \mu_{i_{corr,I}} = \mu_{i_{corr,II}}$ y $H_1: \mu_{i_{corr,II}} < \mu_{i_{corr,I}}$. Donde, $\mu_{i_{corr,I}}$ y $\mu_{i_{corr,II}}$ son las medias de los tratamientos de los materiales con las mezclas Tipo-I y Tipo-II, respectivamente.

No se conocen las varianzas poblacionales. Por tanto, el estadístico de prueba por emplear es t_b . Se debe determinar si es válido asumir $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ (Caso 4.i). Para ello, se hacen las gráficas de normalidad de los datos correspondientes. A partir de estas curvas, se puede concluir que las varianzas de ambos grupos de datos no son iguales. El lector no debe preocuparse por el pobre ajuste lineal que tengan las curvas presentadas, ya que se trata de muestras muy pequeñas ($n_1 = n_2 = 4$).

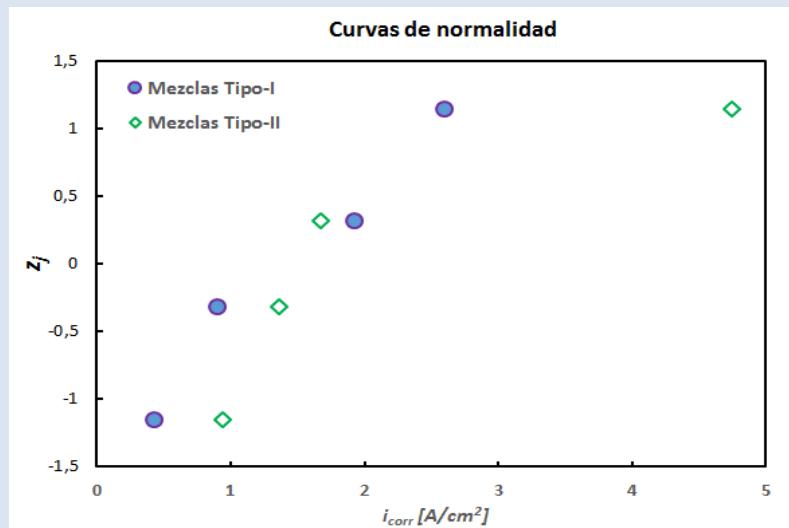


Figura 37. Curvas de normalidad para los datos reportados en el trabajo.

Considerando este resultado, se asume el Caso 4.ii ($\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$) para la prueba de hipótesis sobre la diferencia entre las medias.

Los estadísticos de las muestras son: $\bar{y}_1 \approx 1,461 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; $\bar{y}_2 \approx 2,178 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; $S_1^2 \approx 0,965 \times 10^{-14} \text{ A}^2/\text{cm}^4$ y $S_2^2 \approx 3,008 \times 10^{-14} \text{ A}^2/\text{cm}^4$. Con estos valores, se calculan los grados de libertad del estadístico de prueba t_b :

$$v = \frac{\left(\frac{0,965 \times 10^{-14}}{4} + \frac{3,008 \times 10^{-14}}{4}\right)^2}{\frac{\left(0,965 \times 10^{-14}/4\right)^2}{4-1} + \frac{\left(3,008 \times 10^{-14}/4\right)^2}{4-1}} \approx 4,75. \text{ La costumbre en estos casos es siempre redondear este valor al entero menor. De esta manera, } v \approx 4.$$

El valor del estadístico de prueba (aquí, $\Delta_0 = 0$) $t_4 = \frac{(1,461 \times 10^{-7} - 2,178 \times 10^{-7})}{\sqrt{\frac{0,965 \times 10^{-14}}{4} + \frac{3,008 \times 10^{-14}}{4}}} \approx -0,719$. Por tanto, $t_b \approx -0,719$. El valor-p se determina considerando la hipótesis alternativa: $H_1: \mu_{i_{corr,II}} < \mu_{i_{corr,I}}$. De acuerdo con esto, se tiene una prueba de hipótesis de cola izquierda que se representa esquemáticamente así:

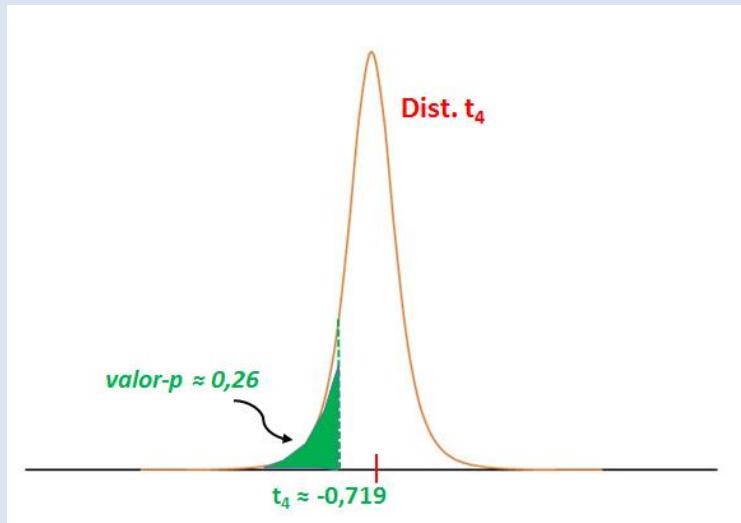


Figura 38. Gráfico ilustrativo de la prueba de hipótesis: $H_0: \mu_{i_{corr,I}} = \mu_{i_{corr,II}}$; y, $H_1: \mu_{i_{corr,II}} < \mu_{i_{corr,I}}$

Dado el **valor-p** obtenido, no se puede rechazar la hipótesis de que las mezclas Tipo-I tienen mayor resistencia a la corrosión hasta valores del error tipo-I del 26%. Si el estándar de aceptación fijado para la hipótesis nula es $\alpha \approx 0,05$, ésta no puede rechazarse.

Ejercicios sobre diseños 2¹

1. Las emisiones de CO₂ por parte de vehículos automotores son vigiladas continuamente en Europa. La Tabla siguiente muestra datos estadísticos anuales de emisiones de CO₂ producidas por automóviles de las marcas más exitosas del mercado.

Tabla 21. Datos estadísticos anuales de emisiones de CO₂ producidas por automóviles

Manufacturer	Registrations 2013 (*)	Average mass (kg) 2013	Average CO ₂ (g CO ₂ /km)				
			2013	2012	2011	2010	2009
Renault SAS	793 063	1 262	110	121	129	134	138
Automobiles Peugeot	723 688	1 349	115	121	128	131	134
Flat Group Automobiles SPA	646 554	1 145	116	117	118	125	130
Toyota Motor Europe Nv SA	513 116	1 315	116	122	126	129	132
Automobiles Citroen	587 544	1 356	116	123	126	131	138
Seat SA	280 310	1 231	119	127	125	131	140
Ford-Werke GmbH	891 562	1 342	122	129	132	137	140
Skoda Auto AS	480 748	1 268	125	132	135	139	148
Automobile Dacia SA	289 150	1 200	127	137	143	145	152
Volkswagen AG	486 282	1 382	127	133	135	140	151
Kia Motors Corporation	285 340	1 320	128	129	137	143	146
Volvo Car Corporation	203 165	1 700	131	142	151	157	173
Nissan International SA	411 702	1 399	131	137	142	147	154
Adam Opel AG	804 117	1 443	132	133	134	140	148
Audi AG	650 995	1 554	133	138	145	152	160
Bayerische Motoren Werke AG (b)	758 186	1 560	134	138	144	146	151
Mazda Motor Corporation	133 183	1 422	134	142	147	149	149
GM Korea Company	135 379	1 405	136	141	142	144	146
Daimler AG	661 356	1 577	137	143	153	160	167

Fuente: EEA Technical report No 19/2014, ISSN 1725-2237.

Teniendo en cuenta la información anterior, pruebe las siguientes hipótesis con base en la construcción de diagramas de caja y bigotes:

- (i) Las emisiones de CO₂ están aumentando anualmente.
- (ii) Todos los fabricantes de automóviles producen autos con los mismos niveles de emisión de CO₂.
- (iii) Los fabricantes alemanes de automóviles producen autos con menos emisiones de CO₂ en comparación con los fabricantes franceses y japoneses.

Pruebe las siguientes hipótesis conforme a los métodos para diseños 2¹:

- (iv) Las emisiones de CO₂ de todos los fabricantes disminuyeron entre 2012 y 2013.
- (v) Las emisiones anuales de CO₂ de Renault son superiores a las de Peugeot.

- (vi) En términos de emisiones, da igual comprar un Audi que un Kia.
- (vii) Habría sido mejor comprar cualquiera de estos automóviles en 2010 que en 2011.
2. Giraldo y Centeno [60] estudiaron el efecto de la adición de boro a catalizadores bimetálicos Ni-MoS₂ y Co-MoS₂ soportados en alúmina (i.e. sobre sus propiedades fisicoquímicas. En particular, los autores muestran datos de áreas superficiales de los materiales preparados, los cuales se presentan a continuación:
- Tabla 22. Datos de áreas superficiales de los catalizadores*
- | Catalizador | Área Superficial (m ² /g) |
|--|--------------------------------------|
| Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-I | 116 |
| Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-II | 110 |
| Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-III | 105 |
| Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-IV | 104 |
| Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-I | 108 |
| Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-II | 106 |
| Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-III | 91 |
| Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ -B-IV | 89 |
- (a) Probar la hipótesis de que el boro afecta por igual ambos tipos de catalizadores.
- (b) Si se requiere que la diferencia entre las medias poblacionales de las áreas superficiales de ambos tipos de catalizadores no sobrepase los 12 m²/g para su uso en reacciones de hidropurificación de combustibles fósiles; ¿se pueden utilizar los catalizadores preparados en la reacción propuesta?
3. El trabajo de grado de Bermúdez & González [61] presenta un primer estudio para el diseño de un proceso de síntesis de nanopartículas Janus. Éstas se definen como partículas sólidas funcionalizadas en su superficie de modo que poseen propiedades químicas diferentes en sus caras. El nombre Janus fue dado en honor al dios Romano de las puertas. El gráfico a continuación es un esquema para representar a este tipo de partículas:

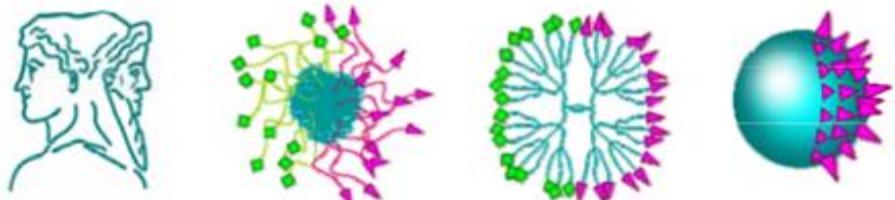


Figura 39. Representación de partículas del tipo Janus. Tomado de [62].

Las autoras sintetizaron este tipo de nanopartículas usando sílice funcionalizada con 3-Amino-propil-tri-etoxy-silano -APTES- y analizaron su comportamiento como agente estabilizador de emulsiones hexano-agua. Para la síntesis, debieron garantizar un tamaño de las nanopartículas de sílice de ca. 50 nm. En sus ensayos, obtuvieron partículas con los siguientes tamaños (nm): **51,3; 51,3; 51,3; 51,2; 51,2; 50,5; 50,5; 50,5; 50,5; 49,9; 50,4; 50,4; 49,9; 49,9; 48,8; 48,8; 48,8; 48,8; 48,8; 46,8; 46,8; 46,2; 45,7; 45,7.** Determine si las autoras cumplieron con su objetivo.

CONSTRUCCIÓN DE INTERVALOS DE CONFIANZA EN DISEÑOS 2¹

Tal como para los experimentos 1¹, los intervalos de confianza para experimentos 2¹ se construyen con respecto al postulado planteado con la hipótesis nula. Las reglas para su construcción son las mismas, pero, en este caso, se considerará la diferencia entre las medias poblacionales. La expresión correspondiente es: $P[(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - |t_{\nu}| \sigma_{\bar{y}} \leq \mu_1 - \mu_2 \leq (\bar{y}_1 - \bar{y}_2) + |t_{\nu}| \sigma_{\bar{y}}] = 1 - \alpha$. Dependiendo del conocimiento que se tenga sobre las varianzas de las poblaciones estudiadas (σ_1^2 y σ_2^2) se calcula el intervalo de confianza respectivo. Así, existen los mismos tres casos que se describieron para las pruebas de hipótesis planteadas para este tipo de diseño experimental.

DISEÑOS 2¹ CON DATOS PAREADOS (2^{1D})

Un diseño 2^{1D} es una alternativa empleada cuando se desea evaluar un experimento que está en correspondencia con otro. De esta manera, los datos recolectados se combinan en parejas y se realizan pruebas de hipótesis sobre las diferencias entre estas parejas.

PROCEDIMIENTO GENERAL PARA PROBAR HIPÓTESIS EN DISEÑOS 2^{1D}

En el análisis estadístico de este tipo de diseños se considera un muestra constituida por pares de datos ordenados $(y_{1j}, y_{2j}), \dots, (y_{ij}, y_{2j})$ con diferencias aritméticas: $d_j = y_{1j} - y_{2j}$ que se distribuyen de acuerdo con una distribución normal con media μ_d . Las diferencias d_j tienen un

promedio: $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_j$ y una desviación estándar muestral $S_d = \sqrt{\frac{\left(\sum_{j=1}^n d_j^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^n d_j \right)^2 \right)}{n-1}}$.

Se puede demostrar que $\mu_d = \mu_1 - \mu_2$. En consecuencia, la evaluación estadística de hipótesis sobre la diferencia entre las medias poblacionales μ_1 y μ_2 se puede realizar de la siguiente manera:

$H_0: \mu_d \leq \mu_0$; $H_0: \mu_d \geq \mu_0$; o $H_0: \mu_d = \mu_0$. Donde, μ_0 puede ser un valor histórico (o proveniente de un patrón) o simplemente cero. Los valores-p de las pruebas de hipótesis se definen de la manera habitual.

Si la muestra recolectada es grande, a pesar de que se desconozcan las varianzas poblacionales, las hipótesis pueden evaluarse con el estadístico de prueba: $z = \frac{\bar{d} - \mu_0}{s_{\bar{d}}/\sqrt{n}}$. Como es costumbre, a

partir del valor del estadístico de prueba se calcula el **valor-p**. Si la muestra es pequeña y se desconoce la varianza poblacional, se usa: $t_v = \frac{\bar{d} - \mu_0}{s_{\bar{d}}/\sqrt{n}}$; donde, $v = n - 1$. Aquí, se puede notar

que en el diseño **2_D** se tienen solamente $n - 1$ grados de libertad a partir de los $2n$ datos iniciales del experimento. Esto hace que este tipo de diseño experimental sea menos sensible a detectar cambios en la variable. Por otra parte, se puede considerar que el diseño **2_D** es un caso especial de los diseños de una variable bloqueados. Esto debido a que al computar las diferencias entre los datos pareados se puede estar bloqueando el efecto de una variable interferencia de modo 22222 que se está investigando. A continuación, se presenta un ejemplo.

Ejemplo de análisis de resultados de experimentos 2_{d¹} (vuelve el caso del investigador del CICAT)

Volviendo al ejemplo del joven investigador del CICAT-UIS, página 61, se tienen los siguientes datos:

Tabla 23. Mediciones del peso de catalizador (w_{cat} [=] g)

Exp	$W_{cat}^i(g)$	$W_{cat}^f(g)$	Exp	$W_{cat}^i(g)$	$W_{cat}^f(g)$
1	30,673	22,635	8	30,442	27,931
2	30,728	23,258	9	30,977	23,725
3	30,409	26,798	10	30,350	23,638
4	30,262	24,796	11	30,845	26,535
5	30,349	26,420	12	30,722	27,988
6	30,835	25,510	13	30,558	28,580
7	30,820	23,916	14	30,815	28,502

Con base en los datos recopilados, determine si el cambio en el peso de los catalizadores durante la reacción está relacionado con las observaciones extrañas del estudiante.

Rta/ La interrogante planteada se puede resolver mediante una prueba de hipótesis de datos pareados. Así, $H_0: \mu_d = 0$; que implica que no ha habido un cambio significativo en la media del cambio de peso del catalizador y $H_1: \mu_d \neq 0$ que implica lo contrario. La prueba de hipótesis es de dos colas. Dado que $n < 30$ y que no se conoce la varianza poblacional, se emplea el estadístico de prueba t_b . La tabla siguiente recopila los valores d_j obtenidos a partir de: $d_j = w_{cat,j}^i - w_{cat,j}^f$

Tabla 24. Valores d_j .

Exp	$d_{j(g)}$	Exp	$d_{j(g)}$
1	8,038	8	2,511
2	7,470	9	7,252
3	3,611	10	6,712
4	5,466	11	4,310
5	3,929	12	2,734
6	5,325	13	1,978
7	6,904	14	2,313

Los estadísticos relevantes son:

- $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_j = \frac{1}{14} (8,038 + \dots + 2,313) \approx 4,897 \text{ g.}$
- $S_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{\left(\sum_{j=1}^n d_j^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^n d_j \right)^2 \right)}{n-1}} = \frac{1}{\sqrt{13}} \sqrt{(8,038^2 + \dots + 2,313^2) - \frac{1}{14} (8,038 + \dots +)^2} \approx 2,119 \text{ g.}$
- Con los valores anteriores, se calcula el estadístico de prueba, t_b , para el cual: $v = n - 1 = 13$.

$$t_{13} = \frac{\bar{d}}{S_{\bar{d}}/\sqrt{n}} = \frac{4,897}{2,119/\sqrt{14}} \approx 8,65.$$

Con este valor, usando la función de Excel: **DISTR.T.2C(8,65, 13)**, se obtiene $valor-p \approx 9,45 \times 10^{-7}$. Con este valor-p, se puede aseverar con propiedad que la causa de los resultados raros obtenidos por el investigador bien puede estar asociada a una pérdida de masa durante sus ensayos puesto que hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula.

Ejercicios sobre diseños 2D¹

1. Considere de nuevo los resultados del trabajo de investigación titulado: “*Síntesis y evaluación de recubrimientos base fluoruro empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables*” de L. A. Rojas Flórez et al. [59] analizados en el ejemplo ilustrativo de la página 102. En este caso, los autores analizaron la diferencia entre los potenciales de corrosión por picadura (E_{pic} [V]) y pasivación (E_{corr} [V]) como parámetro para evaluar la calidad de materiales preparados. Los resultados obtenidos fueron:

Tabla 25. Resultados del estudio.

Mezclas	E_{corr} [V]	E_{pic} [V]
Tipo-I-1	1,41	-1,31
Tipo-I-2	-1,45	-1,39
Tipo-I-3	-1,52	-1,43
Tipo-I-4	-1,50	-1,44
Tipo-II-1	-1,53	-1,52
Tipo-II-2	-1,46	-1,43
Tipo-II-3	-1,46	-1,39
Tipo-II-4	-1,47	-1,39

Determine si los materiales preparados son una buena alternativa frente a la corrosión por picadura sabiendo que entre más baja sea la diferencia entre los potenciales medidos mucho más resistentes son a ésta.

2. (Adaptado de [63]) Se quiere saber si existen diferencias significativas en las medidas hematológicas de un laboratorio en función del profesional que las realiza con el ánimo de evitar una posible interferencia en los resultados entregados a los pacientes. Durante el experimento, se entregaron siete muestras de sangre a cada profesional para que las analizaran. Los resultados obtenidos fueron:

Tabla 26. Resultados.

Muestra	Resultado Entregado	
	Profesional 1	Profesional 2
1	1,27	1,33
2	1,36	1,82
3	1,45	1,77
4	1,21	1,41
5	1,19	1,48
6	1,41	1,52
7	1,38	1,66

Determine si los resultados del laboratorio son confiables o dependen de quién hace el análisis.

CAPÍTULO V

DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE UN FACTOR CON MÚLTIPLES NIVELES: A¹

¿Qué es un diseño de experimentos de una variable multiniveles: A¹?

En estudios científicos y de ingeniería es usualmente de mayor interés conocer el efecto de una variable de entrada evaluada a partir de más de dos cambios en su valor sobre los resultados de un proceso o experimento. Cuando la variable de entrada asume más de dos valores, se está frente a un diseño de experimentos multiniveles; que en adelante denominaremos **A¹**. Donde, **A** representa el número de niveles (valores) que puede asumir la variable de entrada. Formalmente, este tipo de experimentación sí se denomina diseño experimental puesto que, a diferencia de los casos **1¹**, aquí el experimentador deliberadamente impone una serie de tratamientos; i.e., los niveles de la variable de entrada, sobre el objeto o proceso estudiado, en lugar de solamente observar los cambios de la variable respuesta bajo un único valor de la variable de entrada. De allí que los diseños **1¹** se consideren como estudios observacionales. En general, el investigador debe procurar mantener las mismas condiciones experimentales para todas las pruebas, con excepción, por supuesto de los tratamientos impuestos. De otro modo, las posibles variaciones generadas por los cambios de condiciones entre prueba y prueba generarán interferencias indeseadas en el análisis de los resultados.

¿Qué modelo estadístico se emplea para probar hipótesis en un diseño A¹?

Existen dos tipos principales de modelos estadísticos para **Diseños A¹**. El primero es el llamado modelo de medias. En él, las observaciones experimentales ($y_{i,j}$) pueden describirse como la suma de la media poblacional de la variable respuesta para cada nivel de la variable de entrada (μ_i) más el error aleatorio del experimento ($\xi_{i,j}$):

$$y_{i,j} = \mu_i + \xi_{i,j}.$$

Este modelo no se emplea usualmente. Se prefiere usar del modelo de efectos. En este, la media de cada nivel de la variable de entrada se expresa como la suma de la media global del experimento (μ) más el efecto de cada nivel sobre la media global del experimento (τ_i), así: $\mu_i = \mu + \tau_i$. De este modo, si un nivel i de la variable de entrada no tiene efecto, $\tau_i = 0$, sobre la

variable respuesta, su media corresponde a la media global del experimento: $\mu = \mu_i$. El modelo de efectos corresponde entonces a:

$$y_{i,j} = \mu + \tau_i + \xi_{i,j}.$$

La base conceptual detrás de las pruebas de hipótesis de estos modelos se refiere a realizar comparaciones de modo que se establezca si los grupos de datos estudiados pertenecen a una misma población. En este caso, los efectos de los cambios de nivel sobre la variable respuesta son nulos y es por ello que todo el experimento se asocia con una única población con media μ y varianza σ^2 . Esta última es, precisamente, el error aleatorio.

¿Qué hipótesis se prueban en un diseño A¹?

De manera análoga a lo que se hizo para los diseños 1¹ y 2¹, se postulan una hipótesis nula y una alternativa. Para un modelo de efectos fijos, estas corresponden a:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$$

$$H_1: \tau_i \neq 0, \text{ para algún nivel } i.$$

En la práctica, estas hipótesis implican: Si H_0 no puede rechazarse, los cambios en los niveles de la variable de entrada no ejercieron un efecto significativo en los resultados del experimento. Si H_1 se cumple, algún cambio de nivel en la variable de entrada generó un efecto significativo sobre la variable respuesta estudiada.

Estas hipótesis también son equivalentes a verificar si las respuestas generadas por los cambios en la variable de entrada pertenecen a una única población.

¿Cómo analizar el efecto de la variable de entrada sobre la variable respuesta en diseños A¹?

Para los diseños 1¹ y 2¹, se planteó el uso de los estadísticos z y t para probar hipótesis sobre el efecto de la variable de entrada sobre los resultados del experimento realizado. Cuando se hacen experimentos multiniveles, estas pruebas dejan de ser convenientes porque: (i) habría que realizar

$\frac{a!}{2!(a-2)!}$ pruebas z o t para probar las hipótesis que se generan al comparar los a niveles de la variable. Así, para un diseño 4¹, se deben hacer $= \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$ pruebas de hipótesis sobre las

diferencias entre cada nivel. (ii) Como consecuencia del aumento en el número de pruebas de hipótesis por realizar, se incrementa la probabilidad de cometer un **error tipo I**. Por ejemplo, para el mismo diseño 4¹ citado en (i), la probabilidad del **error tipo I** se incrementaría de un

valor fijado $\alpha = 0,05$ a uno de acuerdo con la relación $= 1 - (0,95)^6 \approx 1 - 0,735092 \approx 0,26$. Por lo anterior, se hace necesario el empleo de una herramienta diferente para el análisis estadístico de los resultados obtenidos en los diseños A¹. Esta herramienta es el **Análisis de Varianza** o **ANOVA**; por su nombre en inglés *Analysis of Variance*.

¿Qué es el análisis de varianza?

El **Análisis de Varianza** es un procedimiento matemático que permite probar hipótesis estadísticas sobre el efecto de determinadas variables de entrada sobre una variable respuesta determinada. Un **ANOVA** puede entonces considerarse como un **detector de efectos**. Conceptualmente, el **ANOVA** compara el error aleatorio presente en las mediciones experimentales con las variaciones de la variable respuesta producidas al cambiar los valores (niveles) de la variable de entrada estudiada. El **ANOVA** posee un carácter general y en adelante analizaremos su aplicación no sólo a diseños A¹ sino también a diseños en los que intervienen variables interferencia y múltiples variables de entrada. El gráfico siguiente presenta el proceso conceptual asociado con la comprobación de hipótesis postuladas en una investigación por medio del **Análisis de Varianza**.

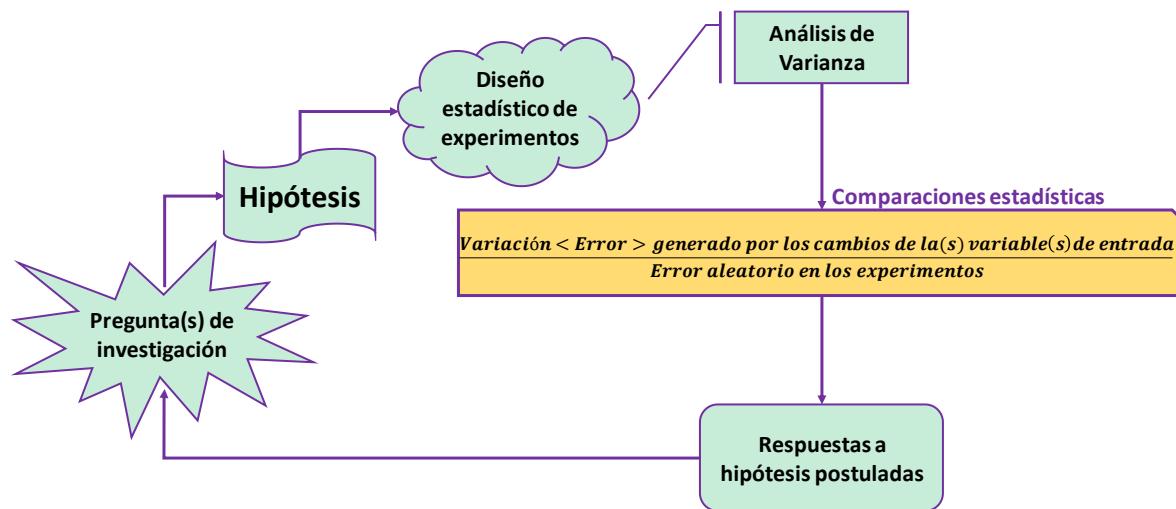


Figura 40. Proceso conceptual para analizar hipótesis usando el análisis de varianza.

¿Qué distribución estadística se emplea para un análisis de varianza?

Como se dijo antes, el principio básico para la realización de un **ANOVA** es que, si una variable de entrada ejerce un efecto significativo sobre la variable respuesta estudiada, las variaciones generadas por los cambios de nivel de la primera deben sobrepasar las variaciones generadas por

el error aleatorio del experimento. La definición de cuánto debe ser la diferencia entre los dos términos mencionados arriba depende del criterio del investigador. En la práctica, la medida de estas variaciones corresponde al cálculo de la varianza de los datos experimentales asociada con los cambios de nivel de la variable de entrada dividido por la varianza generada por el error experimental. Se puede demostrar matemáticamente (ver, por ejemplo, [34]) que el cociente anterior se distribuye de acuerdo con una función de **distribución de probabilidad F de Fisher**. Para una variable de entrada dada, se denotará a la varianza en cuestión: MS_{Var-E} mientras que la varianza del error experimental se representará como MS_{Error} . Aquí, **MS** es la sigla en inglés para el denominado **Promedio de la Suma de Cuadrados**. Los **MS** son los cocientes entre las sumas de cuadrados y los grados de libertad respectivos a la variable de entrada y el

error aleatorio: $MS_{Var-E} = \frac{SS_{Var-E}}{u_{Var-E}}$ y $MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{v_{Error}}$. El **valor F** derivado de los MS arriba

descritos; $F_{u_{Var-E}, v_{Error}}$, se calcula de acuerdo con la expresión: $F_{u_{Var-E}, v_{Error}} = \frac{MS_{Var-E}}{MS_{Error}}$. Para el

análisis de varianza, se calcula entonces el valor del estadístico $F_{u_{Var-E}, v_{Error}}$ y se compara con la **distribución de probabilidad F de Fisher**; ya sea con el cálculo de un **valor F equivalente** asociado con un valor de probabilidad dado por el **error tipo I** que se asuma para la prueba estadística; $F_{u_{Var-E}, v_{Error}, \alpha}$, o calculando el **valor-p** que corresponde al estadístico $F_{u_{Var-E}, v_{Error}}$. En el caso de las pruebas **ANOVA**, siempre se considera la cola derecha de distribución de probabilidad. En consideración de lo anterior, para realizar un **ANOVA** hay que desarrollar procedimientos para el cálculo de los **MS**. Las ecuaciones derivadas de estos procedimientos dependen directamente del diseño experimental implementado.

¿Cómo se calculan los valores ms para un diseño A?

El cálculo de los valores **MS** está fundamentado en un análisis de las expresiones con las que se estima la varianza muestral del diseño de experimentos realizados. En general, para todo diseño experimental, siempre se puede calcular la variabilidad de los datos recolectados de acuerdo con una suma total de cuadrados; **SS_T**, que mida la magnitud de la desviación de cada valor de la variable respuesta obtenido; y_{ij} (donde, *i* representa el nivel de la variable de entrada y *j* las réplicas del diseño experimental), respecto al promedio de todas las medidas realizadas; $\bar{y}_{..}$. De manera análoga a como se define la varianza muestral, **SS_T** se calcula con la expresión:

$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$. Donde, a es el número de niveles de la variable de entrada. Es decir,

se calcula la suma de cuadrados de la desviación de cada punto experimental respecto al promedio de todos los resultados experimentales. El punto clave del **ANOVA** radica en que SS_T engloba todas las variaciones generadas durante el experimento y que estas **variaciones** son **aditivas** (!). En consecuencia, SS_T puede descomponerse de acuerdo con las contribuciones de la(s) variable(s) de entrada; SS_{Var-E} , y la del error; SS_{Error} . De esta manera, para un diseño A^1 , $SS_T = SS_{Var-E} + SS_{Error}$. El desarrollo algebraico de la expresión para SS_T lleva a: $SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i\bullet} - \bar{y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i\bullet})^2$ Aquí, el primer término es la suma de cuadrados asociada con los cambios de nivel de la variable entrada. Donde, $\bar{y}_{i\bullet}$ es el promedio de los datos de cada nivel estudiado de la variable entrada y n es el número de réplicas del diseño experimental. El segundo término es la suma de cuadrados asociada con el error aleatorio del experimento. Para la construcción del **ANOVA**, se requiere desarrollar expresiones para calcular estos dos términos. Por otro lado, los grados de libertad para cada suma de cuadrados son:

Para SS_T , $v_T = N - 1$. Donde, N es el número total de datos experimentales (¡nótese que esta expresión es la misma que se tiene en la ecuación para el cálculo de la varianza muestral!).

Para SS_{Var-E} , $v_{Var-E} = a - 1$.

Para SS_{Error} , $v_{Error} = N - a$. Note que: $N - a = a(n - 1)$

Es importante destacar que las definiciones de arriba llevan a la equivalencia:

$$\frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2}{N-1} = \frac{n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i\bullet} - \bar{y}_{..})^2}{a-1} + \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i\bullet})^2}{N-a}, \text{ i.e., la varianza total del diseño}$$

experimental es la suma de la varianza de los cambios de nivel de la variable entrada más la varianza del error aleatorio.

Un desarrollo algebraico de las expresiones anteriores lleva a obtener expresiones simplificadas para las sumas de cuadrados, así:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}. \text{ Aquí, } y_{..}^2 \text{ es el cuadrado de la suma total de todas las observaciones del}$$

diseño experimental. Al término: $\frac{y_{..}^2}{N}$ se le llamará en adelante **Factor de Variación (FV)**. De otra parte, se tiene que: $SS_{Var-E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a y_{i\bullet}^2 - FV$. Finalmente, $SS_{Error} = SS_T - SS_{Var-E}$

Nota importante: Con excepción de experimentos donde estén involucrados números complejos, las sumas de cuadrados no pueden dar valores negativos (!).

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS A¹ USANDO ANOVA.

Una vez se planee y ejecute un diseño experimental A¹, el procedimiento para analizar los datos experimentales (valores de la variable respuesta) que de él resultan consiste en:

1. Escribir la expresión que corresponde al modelo estadístico sobre el cual se va a evaluar la hipótesis que se está investigando. Se recomienda utilizar un modelo de efectos fijos.

$$y_{i,j} = \mu + \tau_i + \xi_{i,j}$$

Donde, $y_{i,j}$ son los valores de la variable respuesta del experimento llevado a cabo; μ es la media global del proceso; τ_i es el efecto de los cambios de nivel de la variable principal; y, $\xi_{i,j}$ es el error aleatorio del experimento.

2. Plantear las hipótesis nula y alternativa del modelo postulado.

$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$; $H_1: \tau_i \neq 0$, para algún i . La hipótesis nula implica que los cambios hechos en la variable de entrada no afectaron la respuesta del experimento.

3. Organizar los resultados del experimento mediante una **tabla de contingencia**. A continuación, se presenta este tipo de Tabla:

Tabla 27. Tabla de contingencia para los resultados de un diseño experimental A¹.

Niveles de la variable de entrada, $i = 1, 2, \dots, a$	Valores de la variable respuesta (Observaciones experimentales)				Sumas totales	Promedios		
	Réplicas; $j = 1, 2, \dots, n$							
	1 ^{ra}	2 ^{da}	...	n ^{ésima}				
1	y_{11}	y_{12}	...	y_{1n}	$y_{1\cdot}$	$\bar{y}_{1\cdot}$		
2	y_{21}	y_{22}	...	y_{2n}	$y_{2\cdot}$	$\bar{y}_{2\cdot}$		
...		
a	y_{a1}	y_{a2}	...	y_{an}	$y_{a\cdot}$	$\bar{y}_{a\cdot}$		
					$y_{\cdot\cdot}$	$\bar{y}_{\cdot\cdot}$		

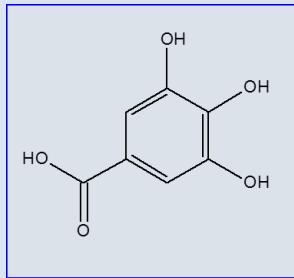
En la Tabla, $y_{i\cdot} = \sum_{j=1}^n y_{ij}$; $y_{\cdot\cdot} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij} = \sum_{i=1}^a y_{i\cdot}$; $\bar{y}_{i\cdot} = y_{i\cdot}/n$; $\bar{y}_{\cdot\cdot} = y_{\cdot\cdot}/N$

4. Calcular $FV = \frac{y_{\bullet\bullet}^2}{N}$
5. Calcular las sumas de cuadrados: SS_T , SS_{Var-E} y SS_{Error} .
6. Calcular los grados de libertad: v_r , v_{Var-E} y v_{Error}
7. Calcular los promedios de las sumas de cuadrados: MS_{Var-E} y MS_{Error}
8. Calcular el **valor $F_{v_{Var-E}, v_{Error}}$** .
9. En este punto, hay dos alternativas para juzgar estadísticamente la existencia de un efecto.
 - 9.1. Calcular el **valor-p** asociado al valor $F_{v_{Var-E}, v_{Error}}$ obtenido. Para ello, se puede usar una Tabla estadística para la distribución **F de Fisher**. En Excel, se puede usar la función: **DISTR.F.CD($F_{v_{Var-E}, v_{Error}}$; v_{Var-E} ; v_{Error})**.
 - 9.2. Fijar un valor para el **error tipo I** y con él determinar un valor de la función de distribución de probabilidad F; **F crítico ($F^{crit} = F_{\alpha, v_{Var-E}, v_{Error}}$)**. La práctica usual es emplear un **$\alpha = 0,05$** . En Excel, $F_{\alpha, v_{Var-E}, v_{Error}}$ se calcula con la función **INV.F.CD(α , v_{Var-E} , v_{Error})**. Para llegar a una conclusión, se comparan $F_{v_{Var-E}, v_{Error}}$ y F^{crit} , si $F_{v_{Var-E}, v_{Error}} > F^{crit}$, se acepta H_1 (i.e., los cambios en la variable de entrada tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la variable respuesta). Caso contrario, $F_{v_{Var-E}, v_{Error}} < F^{crit}$, no se puede rechazar H_0 . De los dos procedimientos enunciados arriba, se recomienda usar el **9.1** debido a que el **valor-p** calculado se puede emplear directamente como criterio de decisión. De hecho, este **valor-p** es el **error tipo I máximo** que se podría usar para juzgar la existencia de un efecto de la variable de entrada sobre la variable respuesta.
10. Concluir sobre la hipótesis postulada y escribir el modelo estadístico de acuerdo con esta conclusión. Si no se puede rechazar H_0 , se tiene el modelo: $y_{i,j} = \mu + \xi_{i,j}$. Si se acepta H_1 , se tiene: $y_{i,j} = \mu + \tau_i + \xi_{i,j}$. Nótese que estos modelos son del tipo matricial.

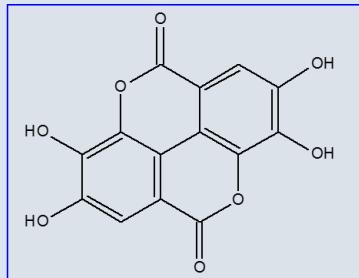
A continuación, se presenta un ejemplo para ilustrar el procedimiento anterior.

Ejemplo: análisis de los resultados de un diseño A¹

Los taninos son compuestos orgánicos que originalmente se emplearon en curtiembre de pieles animales gracias a su alto poder oxidante porque tanto ellos como sus derivados poseen múltiples grupos hidroxilo, e.g.:



Ácido gálico



Ácido elágico

Figura 41. Estructura química de dos ácidos típicos derivados de taninos [64].

A lo largo de los años, los taninos han encontrado muchos otros usos como, por ejemplo: en la manufactura de baldosas y tejas, la extracción de petróleo y la fabricación de dispersantes y floculantes. Comúnmente, los taninos se extraen de la corteza de los árboles. En el proceso de extracción se emplean solventes y otros agentes químicos que se ponen en contacto con las cortezas. En su búsqueda por nuevas oportunidades, un joven ingeniero de la UIS decidió diseñar un proceso de extracción de taninos cuyo diagrama de flujo se ilustra a continuación:

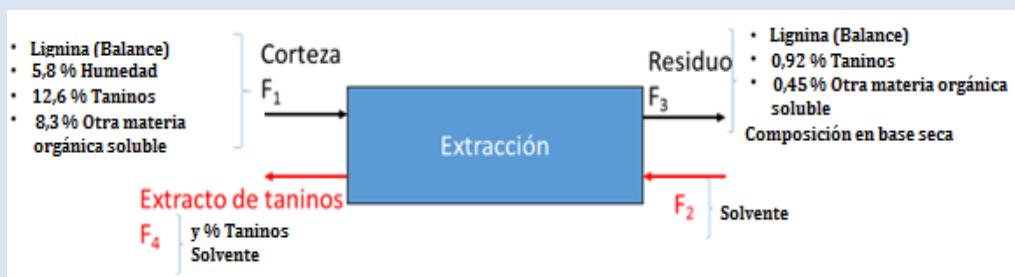


Figura 42. Diagrama de bloques para representar el proceso de extracción de taninos investigado.

En este diagrama, la corteza del árbol (F₁) se pone en contacto con un solvente (F₂) a contracorriente de lo que resulta un residuo (F₃) y un extracto de taninos (F₄). La concentración de las corrientes viene dada en % peso/peso. La composición del residuo está en base seca. La capacidad de la unidad es 100 kg. De los compuestos presentes en la corteza, la lignina se considera un inerte. Los datos suministrados en el diagrama se obtuvieron para una primera demostración de la unidad hecha con una corteza de pino. Para este ensayo, se

puede demostrar, haciendo un balance masa, que el porcentaje de recuperación de taninos es del 94,6%.

Ante los buenos resultados, el joven emprendedor decidió repetir el ensayo con la corteza de pino y además emplear cortezas de Caracolí y Roble para evaluar el comportamiento del proceso ante el cambio de materia prima. En general, se asumió que las composiciones de las cortezas son similares.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos en términos del porcentaje de taninos del residuo:

Tabla 28. Resultados del proceso de extracción obtenidos en términos del porcentaje de taninos del residuo:

Tipo de corteza		
Pino	Caracolí	Roble
% taninos en residuos		
0,92	0,82	0,97
0,90	0,87	0,95
0,91	0,83	0,93
0,89	0,85	0,96

Determine si hay un efecto significativo del tipo de corteza en el porcentaje de recuperación de taninos referidos a F₄.

Respuesta/De manera estricta, se requiere transformar los datos presentados en la **Tabla 28** para que correspondan con la corriente donde sale el extracto de taninos: F₄. Para esto, se usa el hecho que la masa total procesada por la unidad es 100 kg; i.e., F₁ = 100 kg. De allí, se deriva que entran en la unidad 12,6 kg de taninos. También, de esta corriente se sabe que la masa de lignina que entra en la unidad es 73,3 kg. La lignina se recupera en su totalidad en el residuo; corriente F₃. La composición de F₃ en base seca se conoce y se sabe que los 73,3 kg de lignina que contiene corresponden al 98,63% de la misma. Por tanto, la masa total en la corriente F₃ es: 73,3 kg / 0,9863 = 74,32 kg. De allí, se sabe que en este caso la masa de taninos en el residuo es 0,70 kg. Por diferencia, entonces, la masa de taninos recuperada en el extracto es F₄ = 12,6 kg - 0,70 kg = 11,9 kg. Esto corresponde a un porcentaje de recuperación = 100 × (11,9 / 12,6) = 94,6%. El procedimiento anterior se puede resumir en la siguiente Tabla:

Tabla 29. Balance de masa del proceso de extracción de taninos.

Base seca					
Componen te	F ₃ (composición%)	F ₁ (masa, kg)	F ₃ (masa, kg)	F ₄ (masa, kg)	%Recuperaci ón
Solubles	0,45	8,3	0,3		
Taninos	0,92	12,6	0,7	11,90	94,60
Humedad		5,8	---		
Lignina	98,63	73,3	73,3		
Total: 74,3					

La anterior tabla se programa en Excel para transformar todos los datos suministrados así:

Tabla 30. Porcentaje de recuperación de taninos por el proceso de extracción planteado.

Tipo de corteza		
%Recuperación de taninos		
Pino	Caracolí	Roble
94,6	95,2	94,3
94,7	94,9	94,4
94,6	95,1	94,5
94,8	95,0	94,3

Antes de proceder a realizar un ANOVA sobre este conjunto de datos, es recomendable hacer un diagrama de cajas y bigotes para tener una idea de los cambios en los niveles de la variable de entrada. El diagrama correspondiente se presenta abajo. A partir de la figura, se aprecia que usar corteza de Caracolí resulta en un mayor porcentaje de recuperación de taninos en el proceso. Además, la corteza de Roble conlleva a un menor porcentaje de recuperación de taninos. Por otro lado, la uniformidad de las cajas del diagrama sugiere fuertemente que las diferencias observadas son estadísticamente significativas. En consecuencia, se esperaría que una prueba ANOVA de este conjunto de datos produzca un valor-p indicativo de la existencia de diferencias significativas entre los porcentajes de recuperación de taninos a partir de los tres tipos de corteza estudiados. A continuación, se presenta el desarrollo de la prueba ANOVA

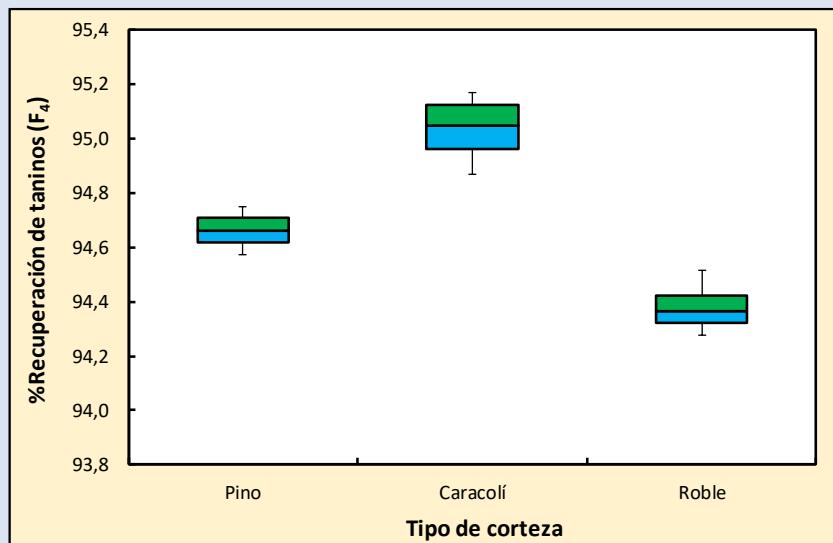


Figura 43. Diagrama de cajas y bigotes para los datos del experimento.

Los pasos para llevar a cabo la prueba ANOVA son:

1. Escribir un modelo estadístico de los datos a estudiar.

$$y_{i,j} = \mu_{\%R-tan} + \tau_i^{corteza} + \xi_{i,j}$$

El modelo expresa que el porcentaje de recuperación de taninos puede representarse mediante la media poblacional del porcentaje de recuperación: $\mu_{\%R-tan}$, más la contribución de los posibles efectos generados por el cambio del tipo de corteza de árbol usado en el proceso: $\tau_i^{corteza}$, más el error aleatorio inherente a las medidas realizadas: $\xi_{i,j}$. Sobre este último, se hará necesario comprobar el supuesto de varianza constante.

2. Las hipótesis nula y alternativa del modelo son, respectivamente:

$$H_0: \tau_1^{Pino} = \tau_2^{Caracolí} = \tau_3^{Roble} = 0;$$

$$H_1: \tau_i^{Corteza} \neq 0, \text{ para algún } i.$$

La hipótesis nula expresa que el tipo de corteza empleada no afecta el porcentaje de recuperación de taninos, mientras que la alternativa postula que por lo menos un tipo de corteza cambia la variable respuesta.

3. Se elabora la siguiente **tabla de contingencia**:

Tabla 31. Tabla de contingencia para los datos del ejemplo.

Tipo de corteza	%Recuperación de taninos				Sumas totales	Promedios		
	Réplicas							
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}				
Pino	y ₁₁ = 94,6	y ₁₂ = 94,7	y ₁₃ = 94,6	y ₁₄ = 94,8	y _{1..} = 378,7	$\bar{y}_{1..} = 94,7$		
Caracolí	y ₂₁ = 95,2	y ₂₂ = 94,9	y ₂₃ = 95,1	y ₂₄ = 95,0	y _{2..} = 380,1	$\bar{y}_{2..} = 95,0$		
Roble	y ₃₁ = 94,3	y ₃₂ = 94,4	y ₃₃ = 94,5	y ₃₄ = 94,3	y _{3..} = 377,5	$\bar{y}_{3..} = 94,4$		
	Totales				$y_{..} = 1136,3$	$\bar{y}_{..} = 94,7$		

4. $FV = \frac{\bar{y}_{..}^2}{N} = (1136,3)^2/12 \approx 107600,03$.

5. Sumas de cuadrados:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{i,j}^2 - FV = (94,6)^2 + (94,7)^2 + (94,6)^2 + (94,8)^2 + \dots + (94,3)^2 - 107600,03$$

$$SS_T \approx 0,963;$$

$$SS_{Var-E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a y_{i..}^2 - FV = \frac{1}{4} \times [(378,7)^2 + (380,1)^2 + (377,5)^2] - 107600,03 \approx 0,862.$$

En consecuencia:

$$SS_{Error} \approx SS_T - SS_{Var-E} \approx 0,963 - 0,862 \approx 0,101.$$

6. Los grados de libertad son:

$$\nu_T = N - 1 = 12 - 1 = 11; \nu_{Var-E} = a - 1 = 2; \text{ y } \nu_{Error} = \nu_T - \nu_{Var-E} = 11 - 2 = 9.$$

7. Los promedios de las sumas de cuadrados son:

$$MS_{Var-E} = \frac{SS_{Var-E}}{\nu_{Var-E}} \approx \frac{0,862}{2} \approx 0,431$$

$$MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{\nu_{Error}} \approx \frac{0,101}{9} \approx 0,011$$

8. El valor $F_{\nu_{Var-E}, \nu_{Error}}$ es:

$$F_{\nu_{Var-E}, \nu_{Error}} = \frac{MS_{Var-E}}{MS_{Error}} \approx \frac{0,431}{0,011} \approx 38,45$$

El valor-p asociado con $F_{\nu_{Var-E}, \nu_{Error}}$ es $3,9 \times 10^{-5}$. Este valor es mucho menor que, por ejemplo, $\alpha = 0,01$ y, por tanto, se concluye que existe suficiente evidencia para rechazar H_0 . Desde el punto de vista práctico, se concluye que el tipo de corteza sí tiene un efecto significativo sobre el porcentaje de recuperación de taninos del proceso desarrollado por el joven investigador.

Nota: Un análisis de varianza aplicado a los datos originales debe llevar a la misma conclusión. Se recomienda al lector comprobarlo.

¿Qué pasa si el número de réplicas del diseño A¹ no es homogéneo?

En caso de que el número de réplicas de un diseño A¹ no sea homogéneo; i.e., no todos los niveles del diseño tienen el mismo número de réplicas, las expresiones para el ANOVA siguen siendo válidas y solamente se cambia la que corresponde a la suma de cuadrados de la variable

$$\text{de entrada: } SS_{Var-E} = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{n_i} - FV$$

ANÁLISIS ADICIONALES DE DATOS DERIVADOS DE DISEÑOS A¹

COMPROBACIÓN DE LOS SUPUESTOS DE NORMALIDAD Y VARIANZA CONSTANTE

El **Análisis de Varianza** de un diseño experimental prueba las hipótesis hechas sobre el modelo estadístico que representa los datos obtenidos durante el experimento: $y_{i,j} = \mu + \tau_i + \xi_{i,j}$. La enunciación formal de este modelo asume dos supuestos fundamentales sobre los errores, $\xi_{i,j}$. Así, se supone que los errores se distribuyen de manera independiente y de acuerdo con una distribución normal de probabilidad. A su vez, la distribución tiene media cero y varianza constante; aunque desconocida, **N($\mu = 0$, $\sigma^2 = \text{constante}$)**. El cumplimiento de estos dos supuestos garantiza que el **Análisis de Varianza** sea una prueba exacta de la hipótesis nula formulada para el experimento. Además, al momento de estimar los parámetros asociados con el modelo estadístico generado, se garantiza que éstos posean características estadísticas adecuadas. Debido a lo anterior, es muy prudente siempre verificar la veracidad de estos supuestos.

Una de las mejores alternativas para comprobar los supuestos de **normalidad, independencia** y **varianza constante** de los errores del modelo es el análisis de los **residuales ($e_{i,j}$)**. Estos últimos se definen como la diferencia entre las observaciones experimentales ($y_{i,j}$) y las predicciones de estas observaciones obtenidas a partir del modelo estadístico ($\hat{y}_{i,j}$); i.e., $e_{i,j} = y_{i,j} - \hat{y}_{i,j}$.

Los valores de las predicciones del modelo se pueden calcular asumiendo que la media global del modelo se puede estimar a partir del promedio global de los datos, así: $\mu \approx \hat{\mu} = \bar{y}_{..}$. Por otro

lado, los efectos sobre la variable respuesta de los experimentos debidos a los cambios de nivel de la variable de entrada se estiman como la diferencia entre los promedios de cada nivel y el promedio global, i.e., $\tau_{i,j} \approx \hat{\tau}_{i,j} = \bar{y}_{i\bullet} - \bar{y}_{\bullet\bullet}$. Teniendo en cuenta estas dos expresiones, se asume que las predicciones de modelo corresponden a las contribuciones de los estimadores de la media global y los efectos: $\hat{y}_{i,j} = \hat{\mu} + \hat{\tau}_{i,j}$. Sustituyendo en esta expresión los valores de los promedios asociados con los estimadores de los parámetros estadísticos se llega a la conclusión de que el modelo estadístico de un diseño A¹ predice que los valores de la variable respuesta están dados por el promedio de cada nivel de la variable de entrada al que pertenece, i.e., $\hat{y}_{i,j} = \bar{y}_{i\bullet}$. En consecuencia, los valores de los residuales para un diseño A¹ se calculan con la expresión: $e_{i,j} = y_{i,j} - \bar{y}_{i\bullet}$.

Nótese que, dada esta definición, los residuales pueden ser positivos o negativos y que hay un residual por cada dato experimental que se obtenga en el experimento.

En general, se acostumbra a probar los supuestos del modelo usando el modelo completo de los datos, sin que esto sea una obligación. Existen varios métodos para comprobar los supuestos de normalidad, independencia y varianza constante de los errores del modelo. Entre ellos, los más empleados son de tipo gráfico y esos son los que discutiremos en este texto.

Por un lado, los supuestos de normalidad y varianza constante de los errores se pueden verificar haciendo un histograma de los residuales. Si los residuales se ajustan a una distribución $N(\mathbf{0}, \sigma^2)$, el histograma debe parecerse a uno obtenido a partir de una muestra de una distribución normal centrada en $\mu = \mathbf{0}$. La desventaja de este método es que es poco aplicable a muestras pequeñas. Como alternativa, se puede elaborar un **gráfico de normalidad de los residuales** siguiendo los procedimientos descritos antes (Ver página 59). En este caso, se graficarían los valores de $z_{i,j}$ en función de $e_{i,j}$ y se esperaría observar un comportamiento lineal si se cumple el supuesto de normalidad. También, se puede hacer un diagrama de cajas y bigotes para los residuales y verificar la simetría de las cajas y la ausencia de datos atípicos.

Por otro lado, el método más rápido para determinar si se cumple el **supuesto de independencia de los errores** es graficar los residuales en función del tiempo; tomando el tiempo como el orden en el que se ejecutaron los experimentos. La gráfica obtenida no debe tener una estructura definida. Por ejemplo, si se encuentra un cambio monótono de los valores de los residuales de valores negativos a positivos o viceversa o si todos los residuales tienen el

mismo signo o si hay zonas de la gráfica donde se nota una mayor dispersión de los puntos graficados, hay serias indicaciones de una violación del supuesto de independencia de los errores. En general, esta gráfica debe tener aspecto aleatorio.

Los comportamientos descritos como anómalos para la gráfica de comprobación del **supuesto de independencia de los errores** también son una primera indicación de la violación del **supuesto de varianza constante** de los errores. Para verificar el cumplimiento del supuesto de varianza constante, se puede elaborar un gráfico de los residuales en función de los valores predichos por el modelo estadístico: $e_{i,j}$ vs. $\hat{y}_{i,j}$. Hay que recordar que: $\hat{y}_{i,j} = \bar{y}_{i\bullet}$, para el modelo empleado. Como en el caso de la comprobación del supuesto de independencia de los errores, esta gráfica no debe tener una tendencia definida y los puntos representados deben distribuirse de manera aleatoria.

Ejemplo de comprobación de supuestos del modelo de un diseño A¹

Analice el cumplimiento de los supuestos de normalidad, independencia y varianza constante para los datos del **diseño A¹** presentado en la página 118:

Tabla 32. Datos del ejemplo.

Tipo de corteza		
Pino	Caracolí	Roble
% Recuperación de taninos		
94,57	95,17	94,28
94,69	94,87	94,39
94,63	95,11	94,51
94,75	94,99	94,34

Respuesta:

El modelo estadístico de los datos presentados corresponde a: $y_{i,j} = \mu_i^{corteza}_{i,j \%R-tan}$. Los resultados del ANOVA mostraron que $\tau_i^{corteza} \neq 0$. Por tanto, el término ligado al efecto del tipo de corteza en el porcentaje de recuperación de taninos debe tenerse en cuenta para el cálculo de los residuales. Los residuales se pueden calcular de acuerdo con la expresión: $e_{i,j} = y_{i,j} - \bar{y}_{i\bullet}$. Los valores $y_{i,j}$ corresponden a los resultados del experimento, mientras que $\bar{y}_{i\bullet}$ representa el promedio de los resultados de cada nivel del experimento. De este modo, los residuales son:

$e_{11} = 94,57 - 94,66 = -0,09$; $e_{12} = 94,69 - 94,66 = 0,03$; $e_{13} = 94,63 - 94,66 = -0,03$; $e_{14} = 94,75 - 94,66 = 0,09$;

$e_{21} = 95,17 - 95,04 = 0,13$; $e_{22} = 94,87 - 95,04 = -0,17$; $e_{23} = 95,11 - 95,04 = 0,07$; $e_{24} = 94,99 - 95,04 = -0,05$.

$e_{31} = 94,28 - 94,38 = -0,10$; $e_{32} = 94,39 - 94,38 = 0,01$; $e_{33} = 94,51 - 94,38 = 0,13$; $e_{34} = 94,34 - 94,38 = -0,04$.

Con estos datos, se prepara una tabla para una prueba de normalidad siguiendo los procedimientos presentados en la Página 59. La tabla correspondiente se presenta a continuación:

Tabla 33. Residuales del ejemplo.

N	12											
k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
e_{ij-k}	-0,17	-0,10	-0,09	-0,05	-0,04	-0,03	0,01	0,03	0,07	0,09	0,13	0,13
$(k-0,5)/N$	0,042	0,125	0,208	0,292	0,375	0,458	0,542	0,625	0,708	0,792	0,875	0,958
z_k	-1,73	-1,15	-0,81	-0,55	-0,32	-0,10	0,10	0,32	0,55	0,81	1,15	1,73

La gráfica de normalidad es:

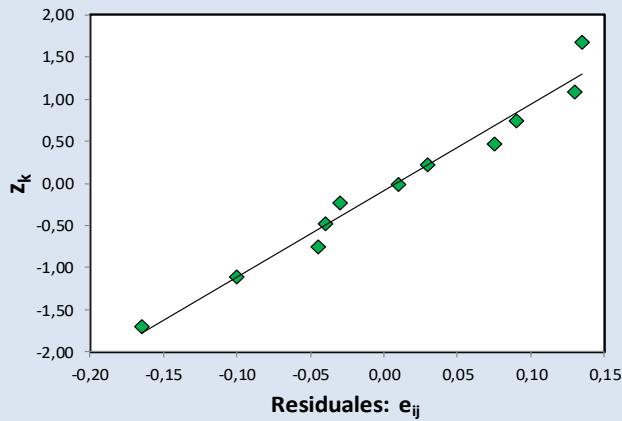


Figura 44. Grafica de normalidad para los residuales del modelo del ejemplo.

De acuerdo con el resultado, los residuales cumplen satisfactoriamente el supuesto de normalidad.

Para comprobar el supuesto de independencia del error aleatorio, se debe conocer el orden de ejecución de los experimentos. De esta manera, se plantea la siguiente tabla reportada por el experimentador:

Tabla 34. Residuales del modelo por orden de ejecución de los experimentos.

Orden de ejecución de experimentos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Residuales: e_{ij}	-0,03	-0,17	-0,05	0,09	-0,1	0,07	0,03	0,01	-0,10	-0,04	0,13	0,13

La gráfica correspondiente es:

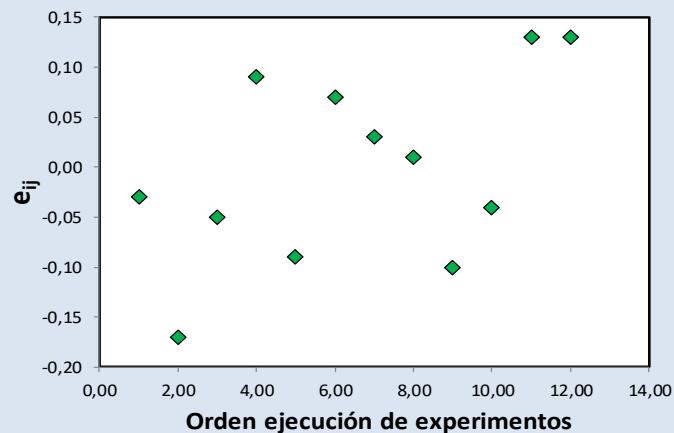


Figura 45. Gráfico para comprobación del supuesto de independencia de los residuales del modelo.

En la gráfica no se observa ninguna tendencia particular, por lo cual se concluye que se cumple con el supuesto de independencia.

Finalmente, para comprobar el supuesto de varianza constante del error aleatorio, se prepara una gráfica de los residuales en función de los valores de la variable respuesta predichos por el modelo. La tabla siguiente presenta los datos por graficar:

Tabla 35. Residuales del modelo ordenados con las predicciones del modelo.

\hat{y}_{ij}	94,66	94,66	94,66	94,66	95,03	95,03	95,03	95,03	94,38	94,38	94,38	94,38
e _{ij}	-0,09	0,03	-0,03	0,09	0,13	-0,17	0,07	-0,05	-0,10	0,01	0,13	-0,04

Con estos datos, se elabora la gráfica correspondiente. La misma se presenta a continuación:

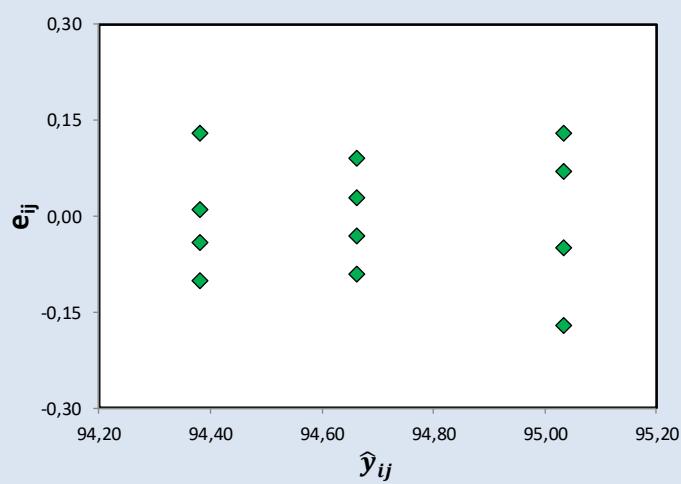


Figura 46. Gráfico para comprobar el supuesto de varianza constante.

El gráfico obtenido no muestra una tendencia particular (forma de trompeta, por ejemplo) y en consecuencia se puede concluir que se cumple el supuesto de varianza constante del error aleatorio del modelo.

En general, se concluye que los datos del diseño experimental cumplen con los supuestos de normalidad, independencia y varianza constante del error.

EJERCICIOS

1. El aumento de emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno a la atmósfera debido a la combustión de combustibles fósiles colleva el conocido fenómeno de la lluvia ácida. Este problema fue primero reconocido en los países desarrollados, pero en las últimas décadas se ha hecho notorio también en países como Colombia y otros considerados “en vías de desarrollo”. Una manera (relativamente sencilla) de determinar si se está presentando lluvia ácida en una ciudad determinada consiste en establecer estaciones de recolección de agua lluvia en diferentes zonas de la misma. En un estudio desarrollado en la Universidad de la Salle sobre la presencia de lluvia ácida y su impacto en Bogotá, se reportan los siguientes datos de pH de agua lluvia recolectada en diferentes estaciones del sector de La Candelaria para los meses de febrero hasta julio de 2008.

Tabla 36. Datos del ejercicio.

Estación	Valores mínimos de pH alcanzados por mes					
	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio
A	5,7	4,6	4,8	4,7	6,7	5,3
B	5,6	4,4	5,4	5,0	6,9	5,3
C	6,1	4,5	5,0	4,6	6,6	5,3
D	4,6	4,7	4,8	5,5	6,4	5,7
E	5,5	4,7	4,7	5,1	6,1	5,9
F	4,6	4,4	4,7	4,6	6,1	5,3

- Asumiendo que los datos presentados corresponden a un diseño experimental A¹; donde las estaciones pueden considerarse réplicas del experimento, y que el criterio para determinar la presencia de lluvia ácida corresponde a que ésta tenga un pH promedio menor a 5,6, decida sobre el efecto del mes del año sobre la presencia de lluvia ácida.
2. Teniendo en cuenta las epidemias de Zika y Chikungunya que se han presentado en el país, una compañía de insecticidas decide estudiar la eficiencia de tres nuevos productos para matar mosquitos. Para ello, el ingeniero encargado aplica los productos sobre 100 mosquitos

durante seis días y cuenta el número total de mosquitos aniquilados expresándolo en porcentaje. El ingeniero decide esta estrategia experimental considerando la posibilidad que el día puede interferir en el análisis de sus resultados y desea, por tanto, aminorar el posible efecto de esta variable que implica efectos que no puede controlar como: humedad diaria, temperatura, intensidad del viento. Con las consideraciones arriba mencionadas, obtiene los siguientes resultados:

Tabla 37. Datos del ejercicio.

Código de producto	No. De replica (día)					
	1	2	3	4	5	6
MMM-01	70	58	66	74	55	68
MMM-02	61	70	59	58	67	50
MMM-03	53	68	69	70	57	53

Considerando la información suministrada, realice lo siguiente:

- (i) Formule el modelo estadístico del diseño experimental presentado y las hipótesis por demostrar.
 - (ii) Evalúe las hipótesis planteadas y reformule el modelo original considerando sus conclusiones.
 - (iii) Pruebe los supuestos de normalidad y varianza constante del modelo.
3. El proceso Fischer-Tropsch (FT) consiste en un conjunto de reacciones químicas que transforman una mezcla de CO + H₂ en hidrocarburos líquidos. El proceso fue desarrollado en Alemania en 1925 y fue clave para los Nazis durante la Segunda Guerra Mundial pues lo usaron para contrarrestar el desabastecimiento de combustibles producto del embargo de los aliados. A lo largo de la historia, el proceso FT ha recibido atención intermitente por parte de la industria, en particular, debido a la abundancia de recursos petroleros. Sin embargo, este proceso sigue siendo relevante para la industria y la academia [65] pues constituye una alternativa frente a los combustibles fósiles. La síntesis FT se realiza sobre catalizadores basados en nanopartículas metálicas de cobalto, hierro o rutenio. Una de las propiedades cruciales de los catalizadores en este caso es el tamaño de partícula del metal. Pour et al. reportan [66] un estudio sobre el efecto del tamaño de partícula en la cinética de reacción del proceso Fischer-Tropsch efectuado en catalizadores de Co. Para ello, los autores realizaron la preparación de dos grupos de catalizadores de nanopartículas de Co soportadas en nanotubos de carbono por dos métodos de preparación distintos. Paso seguido, determinaron los tamaños de partícula del Co y procedieron a hacer pruebas

catalíticas a 493 K y 508 K, 20 bar, relación molar H₂/CO = 2, y una velocidad espacial de 2,4 Nl/(g_{cat}×h). Una selección de los resultados del estudio de estos autores se presenta a continuación:

Tabla 38. Resultados experimentales para el ejercicio.

<i>d_{cat}(nm)</i>	<i>T(K)</i>	<i>k_{FTS}(mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.bar^{3/2})</i>
12,4	493	0,058
	508	0,115
9,8	493	0,062
	508	0,125
8,6	493	0,066
	508	0,131
7,9	493	0,068
	508	0,135
4,8	493	0,091
	508	0,720

Aquí, d_{cat} representa el tamaño de partícula del Co y k_{FTS} representa la constante cinética de reacción calculada a partir los experimentos catalíticos.

Considerando que el objetivo del estudio de Pour et al. fue analizar el efecto del tamaño de partícula en la cinética de la reacción de FT, realice el siguiente análisis estadístico de los resultados presentados por los autores, considerando que los cambios en temperatura del proceso son una manera de replicar los experimentos:

1. Elabore un diagrama de cajas que ilustre si hay una dependencia de la constante cinética de reacción con el tamaño de partícula.
 - a) Formule un modelo correspondiente al posible efecto de d_{cat} sobre k_{FTS} y postule las hipótesis a probar sobre este modelo.
 - b) Compruebe la hipótesis de que el diámetro de partícula tiene influencia sobre k_{FTS} catalítico mediante una prueba ANOVA.
2. Compruebe los supuestos de normalidad, independencia y varianza constante del error aleatorio del modelo. Para el supuesto de independencia, asuma que los experimentos se ejecutaron en el orden en el que se reportan en la tabla de resultados, empezando por el realizado con partículas de d_{cat} = 12,4 nm y 493 K.
4. En el artículo: “*Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures*” [67], Cavenati et al. investigaron la adsorción a alta presión de metano sobre una zeolita 13X. El trabajo de los autores tuvo como fin último diseñar un proceso

de purificación del gas natural para su uso como combustible vehicular y en plantas generadoras de energía. Uno de los criterios de calidad del gas natural es el contenido de impurezas como CO₂ y el N₂. Los contenidos de estos gases no deberían superar el 2 y el 4%, respectivamente, para su transporte en tuberías. En particular, el CO₂ es responsable de la corrosión de tuberías y equipos industriales. Como alternativa de purificación del metano, los autores realizaron la adsorción de este gas en adsorbentes tipo zeolitas. La Tabla a continuación (tomada del artículo original) muestra datos experimentales de la adsorción de metano en equilibrio para una zeolita 13X a 298, 308 y 323K.

Tabla 39. Datos experimentales de la adsorción de metano en equilibrio para una zeolita [67].

<i>T=298K</i>		<i>T=308K</i>		<i>T=323K</i>	
<i>P</i> MPa	<i>q</i> mol.kg ⁻¹	<i>P</i> MPa	<i>q</i> mol.kg ⁻¹	<i>P</i> MPa	<i>q</i> mol.kg ⁻¹
0,00000	0,000	0,00000	0,000	0,00000	0,000
0,00405	0,024	0,00525	0,022	0,00603	0,017
0,01203	0,089	0,01115	0,064	0,01215	0,052
0,01910	0,131	0,02040	0,109	0,02200	0,090
0,05515	0,326	0,04007	0,210	0,03302	0,140
0,125	0,712	0,08516	0,415	0,04612	0,196
0,165	0,877	0,135	0,623	0,05505	0,227
0,210	1,120	0,135	0,632	0,08010	0,312
0,306	1,474	0,190	0,823	0,115	0,432
0,345	1,617	0,280	1,133	0,165	0,590
0,425	1,830	0,310	1,232	0,240	0,731
0,631	2,357	0,350	1,360	0,340	1,009
0,819	2,726	0,445	1,618	0,340	1,009
1,070	3,060	0,585	1,931	0,400	1,193
1,180	3,260	0,585	1,932	0,510	1,423
1,410	3,530	0,695	2,154	0,505	1,395
1,720	3,834	0,780	2,342	0,635	1,653
1,890	3,991	0,875	2,466	0,780	1,929
2,175	4,198	1,110	2,792	0,865	2,077
2,610	4,506	1,480	3,201	0,955	2,211
2,985	4,750	1,700	3,409	1,185	2,545
3,365	4,987	1,790	3,480	1,495	2,890
3,560	5,103	2,170	3,781	1,695	3,067
3,745	5,191	2,530	4,038	1,860	3,169
3,745	5,191	2,535	4,034	2,425	3,577
4,260	5,469	2,840	4,236	2,570	3,670
4,725	5,719	3,640	4,702	3,015	3,933
		4,015	4,884	3,425	4,199
		4,490	5,127	3,425	4,200
		4,720	5,234	3,670	4,341
				4,180	4,585
				4,445	4,706
				4,745	4,830

En la Tabla, q es la cantidad de metano adsorbida. Realice un análisis estadístico completo de los datos presentados considerando que se trata de un diseño A^1 y determine si la temperatura tiene una influencia significativa en la cantidad de metano adsorbida por la zeolita. Recuerde verificar los supuestos del error aleatorio del modelo.

CAPÍTULO VI

DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE UN FACTOR CON BLOQUEO DE UNA VARIABLE INTERFERENCIA: $A_{[B]}^1$

LA TÉCNICA DEL BLOQUEO EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Una de las técnicas más importantes y útiles del Diseño Estadístico de Experimentos es el **bloqueo**. El bloqueo se emplea para eliminar la variabilidad causada por una **variable interferencia** en los resultados de la experimentación llevada a cabo, con la condición de que la variable interferencia sea **conocida** y **controlable**. Normalmente, la **variable interferencia bloqueada** es de tipo cualitativo; e.g., lote de producción y origen de una materia prima, operario o experimentador, marca de instrumento de medida, etc. Los diseños de experimentos de un factor (principal) en los cuales se bloquea el efecto de una variable interferencia se denominan **Diseños de Bloques**; aquí los llamaremos $A_{[B]}^1$. En esta notación, **A** se refiere al número de niveles de la variable principal, el exponente **1** se refiere a una **variable principal** y **[B]** se refiere al número de niveles; i.e., bloques, de la **variable interferencia** del diseño. En general, un diseño $A_{[B]}^1$ representa un experimento o proceso cuyo diagrama de variables es:

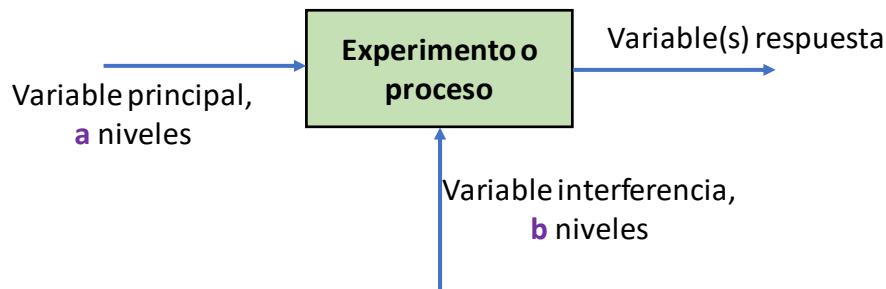


Figura 47. Esquema general de variables para un diseño $A_{[B]}^1$

ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS $A_{[B]}^1$

Como sugiere Montgomery [68], un experimento $A_{[B]}^1$ puede verse como un arreglo donde cada nivel de la variable interferencia es un bloque, así:

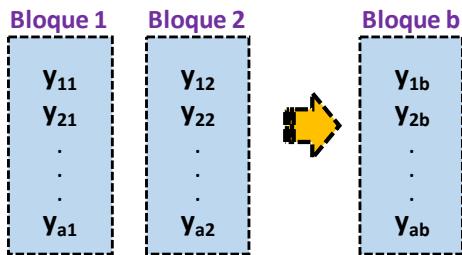


Figura 48. Ilustración de bloques en un diseño $A_{[B]}^1$

Un diseño de experimentos como el ilustrado arriba se denomina también: **diseño de bloques completos al azar (RCBD)**, por sus siglas en inglés). En él, se ejecuta el mismo número de experimentos en cada bloque. Una ventaja del Diseño $A_{[B]}^1$ es que, aunque la variabilidad entre los resultados obtenidos entre bloques sea grande, la variabilidad dentro de los resultados de cada bloque, i.e., la generada por los cambios de nivel de la variable de entrada principal, puede ser relativamente baja. De hecho, es esta última variabilidad la que interesa desde el punto de vista del análisis de resultados puesto que se refiere al cambio que puede inducir la variable de entrada principal del experimento sobre la variable respuesta. En contraste, la variabilidad inducida por la variable interferencia bloqueada desea removérse del análisis de resultados.

Un diseño $A_{[B]}^1$ se puede considerar análogo a uno A^1 , donde cada nivel de la variable interferencia o bloque es una réplica de este último. Por esta razón, se puede generar una **restricción en la aleatorización** del experimento y ello limita el alcance del análisis estadístico realizado sobre la variable respuesta considerada. Esta restricción concierne, de manera especial, el uso formal del estadístico de prueba **F** calculado para los bloques durante el **ANOVA**.

Procedimiento para el análisis estadístico de resultados de experimentos $A_{[B]}^1$ usando ANOVA

El procedimiento para realizar un **ANOVA** de los resultados de un diseño $A_{[B]}^1$ es análogo al descrito para un diseño A^1 , página 116, pero incluye la sustracción de la variabilidad generada por la variable interferencia del error aleatorio del experimento. Los pasos por seguir son:

1. Escribir el modelo estadístico del diseño $A_{[B]}^1$; que es una extensión del modelo de efectos fijos formulado para el diseño A^1 : $y_{i,j} = \mu + \tau_i + \beta_j + \xi_{i,j}$.

Donde, $y_{i,j}$ representa la variable respuesta por analizar, μ es la media poblacional del proceso, τ_i es el efecto de los cambios de nivel de la variable principal, β_j es el efecto de los bloques hechos con la variable interferencia y $\xi_{i,j}$ es el error aleatorio del proceso estudiado.

Importante: al comparar el modelo anterior con el del diseño A¹, el lector podrá notar que el del $A_{[B]}^1$ es una expansión lineal del último. Visto de otro modo, y como se mencionó antes, se está sustrayendo el efecto de la variable interferencia bloqueada del error aleatorio del experimento.

2. Plantear las hipótesis nula y alternativa del modelo postulado.

$$H_0 : \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0; H_1 : \tau_i \neq 0, \text{ para algún } i.$$

Aunque se podrían plantear estas mismas hipótesis para la variable interferencia, la **restricción en la aleatorización de los bloques** no permite la aplicación rigurosa del estadístico F para probarlas y por tanto estas se hacen innecesarias.

3. La **tabla de contingencia** de un diseño $A_{[B]}^1$ es:

Tabla 40. Tabla de contingencia de un diseño $A_{[B]}^1$

Niveles de la variable de entrada, $i = 1, 2, \dots, a$	Valores de la variable respuesta (Observaciones experimentales)				Sumas tratamientos	Promedios tratamientos
	1 ^{ra}	2 ^{da}	...	b		
1	y_{11}	y_{12}	...	y_{1b}	$y_{1\cdot}$	$\bar{y}_{1\cdot}$
2	y_{21}	y_{22}	...	y_{2b}	$y_{2\cdot}$	$\bar{y}_{2\cdot}$
...
a	y_{a1}	y_{a2}	...	y_{ab}	$y_{a\cdot}$	$\bar{y}_{a\cdot}$
Sumas de bloques	$y_{\cdot 1}$	$y_{\cdot 2}$		$y_{\cdot b}$		
Promedios de bloques	$\bar{y}_{\cdot 1}$	$\bar{y}_{\cdot 2}$		$\bar{y}_{\cdot b}$		
	Totales				$y_{..}$	$\bar{y}_{..}$

*Tratamientos = niveles de la variable de entrada principal

En la Tabla, $y_{i\cdot} = \sum_{j=1}^b y_{ij}$; $y_{\cdot j} = \sum_{i=1}^a y_{ij}$; $y_{..} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij} = \sum_{i=1}^a y_{i\cdot} = \sum_{j=1}^b y_{\cdot j}$; $\bar{y}_{i\cdot} = y_{i\cdot}/b$; $\bar{y}_{\cdot j} = y_{\cdot j}/a$; $\bar{y}_{..} = y_{..}/N$

4. Calcular $FV = \frac{y_{..}^2}{N}$ (paso igual al realizado para el diseño A¹)
5. Calcular las sumas de cuadrados del diseño:

Siguiendo el principio que la variabilidad aportada por la variable interferencia se puede sustraer de la del error aleatorio, se tiene la igualdad: $SS_T = SS_{Var-E} + SS_{Var-Int} + SS_{Error}$.

Donde, $\text{SS}_{\text{Var-Int}}$ es la suma de cuadrados de la variable interferencia o bloques.

Las expresiones correspondientes son:

$$\text{SS}_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{i,j}^2 - FV; \quad \text{SS}_{\text{Var-E}} = \frac{1}{b} \sum_{i=1}^a y_{i,\bullet}^2 - FV; \quad \text{SS}_{\text{Var-Int}} = \frac{1}{a} \sum_{j=1}^a y_{\bullet,j}^2 - FV.$$

→ El lector puede notar que los denominadores delante de las sumatorias $\sum_{i=1}^a y_{i,\bullet}^2$ y $\sum_{j=1}^a y_{\bullet,j}^2$ de $\text{SS}_{\text{Var-E}}$ y $\text{SS}_{\text{Var-Int}}$, respectivamente, están intercambiados respecto a los niveles de la variable principal e interferencia; i.e, **a** para $\text{SS}_{\text{Var-Int}}$ y **b** para $\text{SS}_{\text{Var-E}}$.

Finalmente, para la suma de cuadrados del error, $\text{SS}_{\text{Error}} = \text{SS}_T - \text{SS}_{\text{Var-E}} - \text{SS}_{\text{Var-Int}}$.

6. Calcular los grados de libertad: $v_T, v_{\text{Var-E}}, v_{\text{Var-Int}}$ y v_{Error} .

De manera análoga a las sumas de cuadrados, los grados de libertad del diseño experimental cumplen la igualdad: $v_T = v_{\text{Var-E}} + v_{\text{Var-Int}} + v_{\text{Error}}$.

Donde, v_T (grados de libertad totales del experimento) equivale al número total de datos menos uno: **N - 1**; $v_{\text{Var-E}}$ (grados de libertad de la variable de entrada principal) equivale al total de niveles de la variable menos uno: **a - 1**; $v_{\text{Var-Int}}$ (grados de libertad de la variable interferencia) equivale al total de bloques menos uno: **b - 1**; y, v_{Error} (grados de libertad del error) corresponde a la diferencia: $v_{\text{Error}} = v_T - v_{\text{Var-E}} - v_{\text{Var-Int}}$. Se puede demostrar fácilmente que esta expresión es igual a: $v_{\text{Error}} = (a - 1)(b - 1)$.

7. Calcular los promedios de las sumas de cuadrados: $\text{MS}_{\text{Var-E}}, \text{MS}_{\text{Var-Int}}$ y MS_{Error} . Donde, las anteriores son los promedios de la suma de cuadrados de la variable principal, la variable interferencia y del error, respectivamente.

$$\text{En particular, } \text{MS}_{\text{Var-E}} = \frac{\text{SS}_{\text{Var-E}}}{v_{\text{Var-E}}}, \text{MS}_{\text{Var-Int}} = \frac{\text{SS}_{\text{Var-Int}}}{v_{\text{Var-Int}}}; \text{ y, } \text{MS}_{\text{Error}} = \frac{\text{SS}_{\text{Error}}}{v_{\text{Error}}}.$$

Nótese que el promedio de la suma de cuadrados del error aleatorio será menor dada la sustracción del efecto de la variable interferencia (¡!)

8. Calcular el valor del estadístico **F** para la variable principal: $F_{v_{\text{Var-E}}, v_{\text{Error}}}$, mediante la expresión:

$$F_{v_{\text{Var-E}}, v_{\text{Error}}} = \frac{\text{MS}_{\text{Var-E}}}{\text{MS}_{\text{Error}}}.$$

9. Calcular el **valor-p** asociado con $F_{v_{\text{Var-E}}, v_{\text{Error}}}$ o fijar un valor para el **error tipo I** y con él evaluar $F^{\text{rit}} = F_{\alpha, v_{\text{Var-E}}, v_{\text{Error}}}$.

10. Concluir sobre la hipótesis postulada para la variable principal y escribir el modelo estadístico de acuerdo con esta conclusión. Si no se puede rechazar H_0 , se tiene el modelo:

$$y_{i,j} = \mu + \beta_j + \xi_{i,j}. \text{ Si se acepta } H_1, \text{ se tiene: } y_{i,j} = \mu + \tau_i + \beta_j + \xi_{i,j}.$$

11. Aunque el efecto de una variable interferencia de un modelo $A_{[B]}^1$ no se juzga a través de una prueba de hipótesis, **sí es muy recomendable** calcular la relación $\frac{MS_{Var-Int}}{MS_{Error}}$ durante el ANOVA. Si esta relación es grande; podría ser incluso más grande que $F_{v_{Var-Error}, v_{Error}}$, el experimentador debe examinar con más cuidado la naturaleza de la variable interferencia y buscar estrategias para aminorar su impacto sobre las medidas experimentales. Este tipo de problemática es típica del desarrollo de protocolos de estandarización de pruebas de laboratorio y controles de calidad.

12. Siempre se deben comprobar los supuestos del modelo estadístico que se prueba mediante el **ANOVA**, por tanto, se deben elaborar gráficos de los residuales similares a los propuestos para un diseño **A¹**: z_k vs. $e_{i,j}$ (**supuesto de normalidad**), $e_{i,j}$ vs. Orden de ejecución de los experimentos (**supuesto de independencia**), $e_{i,j}$ vs. $\hat{y}_{i,j}$. y $e_{i,j}$ vs. $\bar{y}_{\bullet,j}$. (**supuesto de varianza constante**).

Por último, es aconsejable hacer un gráfico de $e_{i,j}$ vs. $\hat{y}_{i,j}$ en la cual si se detecta un patrón se presume la **existencia de interacciones** entre las variables estudiadas. Los aspectos relacionados con las interacciones se abordarán en los capítulos referentes a los diseños factoriales. Por el momento, cabe decir que su detección llama a reflexionar sobre la naturaleza de las variables envueltas en el diseño experimental y el planteamiento del problema de investigación abordado.

Antes de presentar un ejemplo ilustrativo del análisis de datos obtenidos con un diseño experimental $A_{[B]}^1$, es necesario advertir al lector de la importancia de la aleatorización en la toma de muestras del experimento. Primero, todos los experimentos deben ser planeados y programados antes de su ejecución. Durante esta última, se requiere que cada bloque experimental se ejecute de manera independiente. Esto implica, por ejemplo, que, si un mismo instrumento de medición se emplea para todos los experimentos, este se use siempre bajo las mismas condiciones. Suponga, por ejemplo, que en los experimentos interviene un horno; si para el primer experimento el horno se empleó llevándolo desde temperatura

ambiente hasta la temperatura experimental, siempre se debería seguir el protocolo para todos los ensayos; i.e., arrancar la operación del horno desde la temperatura ambiente.

EJEMPLO DE ANOVA PARA UN DISEÑO $A_{[B]}^1$

Uno de los retos de la ingeniería moderna es el control del ciclo del nitrógeno (ver [69]). La razón para ello es que el nitrógeno hace parte integral de los ciclos de vida en el planeta y toca directamente las actividades humanas ligadas a la agricultura y la contaminación atmosférica. Por tanto, diversos investigadores han comenzado investigaciones en tópicos relacionados con este tema. En el caso de Shi et al. [70], estos investigadores evaluaron los niveles de nitrógeno ($\text{kg} \times \text{ha}$) en cultivos de arroz en China con un sensor denominado Crop Circle ACS-470(CC-470). Los autores emplearon un diseño $A_{[B]}^1$, donde la variable de entrada principal fue la estrategia de suministro de nitrógeno a dos variedades de arroz. Se usaron cuatro estrategias de suministro, marcadas aquí como A, B, C y D. La variable respuesta de los experimentos fue la cantidad de nitrógeno retenida (kg/ha) por los cultivos en edad madura. Los resultados se presentan a continuación:

Tabla 41. Resultados de los experimentos.

Estrategia de suministro de nitrógeno (ESN)	Variedad de arroz (VA)	
	Longjing31	Longjing21
	Cantidad de nitrógeno retenida (kg/ha)	
A	79,02	90,76
B	146,94	127,26
C	134,87	132,61
D	131,79	148,74

Analice los resultados del experimento realizado por Shi et al. [70] y determine si las estrategias de suministro de nitrógeno implementadas tuvieron un efecto en la cantidad de nitrógeno retenida por los cultivos de arroz.

Respuesta

El diseño planteado tiene cuatro niveles para la variable de entrada principal ($a = 4$) y dos para la variable interferencia ($b = 2$), es por tanto un diseño $4_{[2]}^1$. Para resolver la pregunta planteada, se realizará el procedimiento para el ANOVA expuesto en las páginas 135-138.

1. El modelo de efectos fijos para este diseño experimental está dado por:

$$y_{ij} = \mu_{Nret} + \tau_i^{ESN} + \beta_j^{VA} + \xi_{ij}.$$

2. Las hipótesis por comprobar para este modelo son:

$H_0: \tau_A^{ESN} = \tau_B^{ESN} = \tau_C^{ESN} = \tau_D^{ESN} = \mathbf{0}$, i.e., el tratamiento no afecta la retención de nitrógeno.

$H_1: \tau_i^{ESN} \neq \mathbf{0}$, para algún i , i.e., por lo menos un tratamiento afecta la variable respuesta.

3. La tabla de contingencia es:

Tabla 42. Tabla de contingencia para el ejercicio.

Estrategia de suministro de nitrógeno	Variedad de arroz (VA)		Sumas tratamientos	Promedios tratamientos
	Longjing31	Longjing21		
	Cantidad de nitrógeno retenida (kg/ha) (ESN)			
A	79,02	90,76	169,78	84,89
B	146,94	127,26	274,20	137,10
C	134,87	132,61	267,48	133,74
D	131,79	148,74	280,53	140,27
Sumas de bloques	492,62	499,37		
Promedios de bloques	226,56	227,00		
	Totales		992,00	124,00

4. Con los resultados de arriba, $FV = \frac{992,00^2}{8} \approx \mathbf{123005,52}$

5. Las sumas de cuadrados son:

$$SS_T = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^2 y_{ij}^2 - FV = (79,02)^2 + (146,94)^2 + (134,87)^2 + \dots + (148,47)^2 - 123005,52$$

$$SS_T \approx 4530,01;$$

$$SS_{ESN} = \frac{1}{b} \sum_{i=1}^a y_{i*}^2 - FV = \frac{1}{2} \times [(169,78)^2 + (274,20)^2 + (267,48)^2 + (280,53)^2] - 123005,52$$

$$SS_{ESN} \approx 4121,24;$$

$$SS_{VA} = \frac{1}{a} \sum_{j=1}^b y_j^2 - FV = \frac{1}{4} \times [(492,62)^2 + (499,37)^2] - 123005,52$$

$$SS_{VA} \approx 5,70;$$

$$SS_{\text{Error.}} = SS_T - SS_{ESN} - SS_{VA} \approx 4530,01 - 4121,24 - 5,70 \approx 403,07.$$

6. Los grados de libertad son:

$$v_T = N - 1 = 8 - 1 = 7; v_{ESN} = a - 1 = 3; v_{VA} = b - 1 = 1; \text{ y } v_{Error} = 7 - 3 - 1 = 3.$$

7. Los promedios de las sumas de cuadrados son:

$$\mathbf{MS}_{\mathbf{ESN}} = \frac{SS_{ESN}}{v_{ESN}} \approx \frac{4121,24}{3} \approx 1373,75; \mathbf{MS}_{\mathbf{Error}} = \frac{SS_{Error}}{v_{Error}} \approx \frac{403,07}{3} \approx 134,36$$

8. El valor $F_{v_{ESN}, v_{Error}}$ es:

$$F_{v_{ESN}, v_{Error}} = \frac{MS_{ESN}}{MS_{Error}} \approx \frac{1373,75}{134,36} \approx 10,22$$

9. $\text{valor-}p(F_{v_{ESN}, v_{Error}}) \approx 0,04$.

10. De acuerdo con el **valor-p** obtenido, se diría que se tiene evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula para valores del error tipo mayores que **$\alpha = 0,04$, i.e., confiabilidad del 96%**. Es decir, si la prueba requiere una confiabilidad del 99%, no se podría concluir que el tipo de tratamiento usado para incorporar nitrógeno a los cultivos tiene un efecto significativo sobre la cantidad de nitrógeno que las plantas de arroz retienen. De esta manera, aunque la evidencia apunta hacia la existencia de tal efecto, la conclusión estadística no es tan sólida como se desearía. Lo recomendable sería realizar más experimentación antes de sacar una conclusión categórica.

11. Se puede calcular la relación $\frac{MS_{VA}}{MS_{Error}} \approx \frac{1,90}{134,36} \approx 0,01$. Por tanto, la variable interferencia no ejerce una influencia significativa en los resultados obtenidos.

12. La comprobación de supuestos y su discusión se deja como ejercicio para el lector.

Para los residuales, se debe tener en cuenta que en un diseño $A_{[B]}^1$, estos se determinan a través de la expresión: $e_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_{i\bullet} - \bar{y}_{\bullet j} + \bar{y}_{\bullet\bullet}$. Esta expresión surge de estimar los parámetros del modelo a través de: $\hat{\mu} = \bar{y}_{\bullet\bullet}$; $\hat{\tau}_i = \bar{y}_{i\bullet} - \bar{y}_{\bullet\bullet}$; y, $\hat{\beta}_j = \bar{y}_{\bullet j} - \bar{y}_{\bullet\bullet}$. Además, los valores predichos por el modelo corresponden a: $\hat{y}_{ij} = \hat{\mu} + \hat{\tau}_i + \hat{\beta}_j = \bar{y}_{i\bullet} + \bar{y}_{\bullet j} - \bar{y}_{\bullet\bullet}$.

EJERCICIOS

1. La hidrogenación de dióxido de carbono hacia metanol es un tema en boga en la literatura científica. Diversos materiales catalíticos se han investigado para esta reacción y se ha encontrado que el cobre es uno de los metales candidatos para el desarrollo del proceso. Para potenciar la actividad catalítica del cobre, los catalizadores se suelen preparar a partir de una sal precursora del metal la cual se deposita (impregna) sobre óxidos como la alúmina o la sílice. La preparación del catalizador por este método resulta en la formación de nanopartículas de cobre dispersas en el óxido. Sin embargo, para potenciar la actividad catalítica, se suelen adicionar otros elementos al sistema Cu/óxido. En un trabajo reciente, Medina et al. [71] prepararon una serie de catalizadores Cu/SiO₂ a los cuales adicionaron galio en diferentes proporciones. Los investigadores se dedicaron a averiguar la cinética de la hidrogenación de dióxido de carbono a metanol sobre estos catalizadores y plantearon un modelo de reacción basados en experimentos *Operando DRIFTS* (ver [72]). Para ello, debieron calcular valores de velocidad de reacción por número de sitios activos del catalizador o frecuencias de cambio (i.e., *Turnover Frequencies, TOF* [5¹]) a diferentes temperaturas y para las diferentes fracciones de galio adicionadas al catalizador. La tabla siguiente presenta los datos obtenidos en ensayos realizados a 240 y 280 K:

Tabla 43. Resultados del experimento.

Fracción molar Ga/(Ga+Cu)	1x10 ⁵ xTOF.[s ⁻¹]	
	240K	280K
0,00	1,00	4,0
0,19	22,5	30,4
0,30	40,7	42,0
0,46	44,9	47,5
0,72	20,3	22,8

Determine el modelo estadístico apropiado para el efecto del galio sobre el TOF considerando que estos datos corresponden a un diseño 5¹[2]. Igualmente, verifique que si este modelo cumple con los supuestos fundamentales sobre los cuales se construyó.

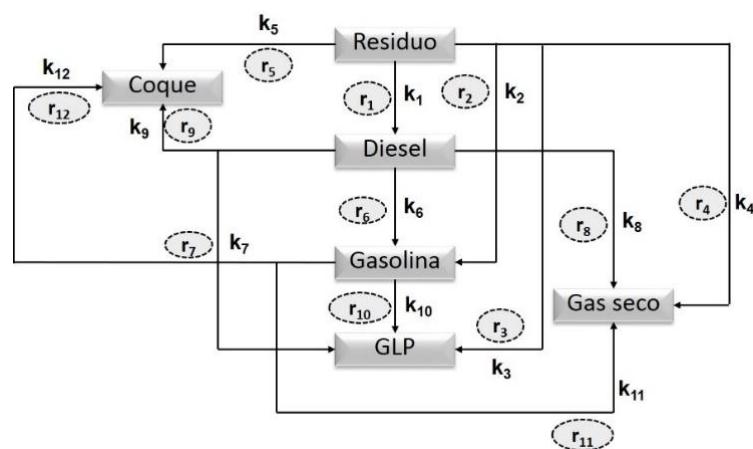
2. La industria petrolera mundial se enfrenta al reto tecnológico de procesar crudos extrapesados y convertirlos en combustibles de calidad similar a aquellos que se obtienen a partir de crudos livianos. Un crudo extrapesado se caracteriza por tener una altísima concentración de contaminantes: azufre, nitrógeno y metales, una alta viscosidad; lo que hace costoso su transporte, y contener una muy importante fracción de moléculas orgánicas de

gran complejidad como son los asfaltenos; conocidos agentes precursores de coque. El coque es un producto no deseado pues es muy difícil de valorizar y por tanto conduce a pérdidas económicas.

Por lo general, el procesamiento inicial de los crudos extrapesados; en la torre de destilación al vacío de una refinería, lleva a producir una fracción grande de los denominados residuos; es decir, una mezcla de compuestos con puntos de ebullición mayores a 340°C. Este residuo, aunque complicado de manejar, debe procesarse para evitar pérdidas.

La alternativa más común para la valorización del residuo es el proceso conocido como Craqueo Catalítico en fase Fluida (FCC, por sus siglas en inglés –Fluid Catalytic Cracking–). En el FCC, la corriente de residuo ingresa a un reactor de lecho fluidizado que contiene un catalizador cuya fase activa es una zeolita y bajo las condiciones de temperatura y presión empleadas se produce un rompimiento de los enlaces de las moléculas que lo componen. Así, el residuo puede convertirse en cortes más livianos que constituyen combustibles como: diésel, gasolina y gas licuado del petróleo (GLP). Además de estos combustibles, se producen en la unidad: gas seco; compuesto principalmente de etano y metano, y coque. Xiong et al. [73] plantean un estudio cinético sobre la conversión de un residuo en un reactor de FCC y se centran en analizar el desarrollo de las rutas de reacción de éste. Los autores plantean el siguiente esquema para la transformación del residuo:

Figura 49. Árbol cinético de las reacciones de transformación del residuo



En el esquema, r_i designa la ruta de reacción y k_i designa la llamada constante cinética de reacción que es directamente proporcional a la velocidad de reacción. El cálculo de k_i se deriva de la ecuación de Arrhenius: $k = A_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}$

En esta expresión, A_0 es el factor pre-exponencial [$m^3 \times kg^{-1} \times h^{-1}$]; que representa la frecuencia de las colisiones de las moléculas que reaccionan, E_A [$kJ \times mol^{-1}$] es la energía de activación de la reacción (i.e., la barrera energética que debe superarse para llevar a cabo la reacción), R es la constante universal de los gases ($0,00831 \text{ [kJ} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$) y T [K] es la temperatura de reacción que en este caso puede tomarse como 700 K. Con el fin de obviar el posible efecto de la naturaleza del catalizador en el estudio, se decide emplear seis de estos: Cat-1, Cat-2, Cat-3, Cat-4, Cat-5 y Cat-6, dentro del diseño experimental y evaluar los parámetros A_0 y E_A para calcular la variable respuesta k_i con la ecuación de Arrhenius. Los valores obtenidos para los parámetros se presentan a continuación:

Tabla 44. Valores de energía de activación.

Ruta de reacción	E _A [kJ/mol]					
	Cat-1	Cat-2	Cat-3	Cat-4	Cat-5	Cat-6
r ₁	48,2	51,7	50,8	49,4	47,6	48,9
r ₂	47,1	45	44,6	47,8	43,4	44,5
r ₃	37,7	34,9	35,1	29,7	38,5	35,9
r ₄	29,6	27,5	28,1	25,3	30,2	28,9
r ₅	29,1	27,6	28,5	30,9	30	29,3
r ₆	57,2	55,9	54,6	55,7	54,1	54,5
r ₇	62,3	60,4	60,8	59,1	62,9	61,7
r ₈	65,8	61,9	63,1	62,5	66,7	64,7
r ₉	64,6	62,5	63,7	65,3	65	64,3
r ₁₀	79,0	75,9	77,2	74,6	80,5	78,7
r ₁₁	83,6	79,8	81	77,1	85,2	83,4
r ₁₂	77,1	74,8	76	77,6	77,3	76,6

Tabla 45. Valores del factor pre-exponencial.

Ruta de reacción	A ₀ [m ³ ×kg ⁻¹ ×h ⁻¹]					
	Cat-1	Cat-2	Cat-3	Cat-4	Cat-5	Cat-6
r ₁	37912,2	62829,2	52025,0	36667,5	31328,5	35613,7
r ₂	118476,1	108625,1	88239,7	96803,1	52064,7	62217,9
r ₃	10827,9	8388,1	6743,2	3161,0	6560,4	5951,5
r ₄	350,8	403,5	305,9	102,9	175,6	200,6
r ₅	1109,6	1069,8	904,2	931,0	574,4	727,6
r ₆	31247,4	31074,8	20141,1	23411,4	14683,7	16972,7
r ₇	19090,6	12576,3	19096,1	21340,7	40140,4	33662,9
r ₈	20357,2	7297,2	5863,2	11182,1	18604,8	14100,4
r ₉	41648,2	28539,4	28965,6	30701,7	46291,9	38645,0
r ₁₀	341252,2	268393,7	286124,1	224734,2	494068,4	381703,2
r ₁₁	217843,2	73849,0	73403,1	93808,3	245194,8	193931,7
r ₁₂	140712,5	137970,7	154937,7	127619,1	241931,9	206496,5

Halle un modelo estadístico que describa el efecto de las diferentes rutas de reacción sobre la constante cinética de velocidad de reacción. Compruebe los supuestos fundamentales del mismo.

3. El artículo: “An Application of the Augmented Randomized Complete Block Design to Poultry Research” [74] presenta una aplicación especial de los diseños $A_{[B]}^1$ en la que se busca reducir el tiempo y número de experimentos para identificar nuevos agentes infecciosos en aves. En este ejercicio, se adaptan los datos reportados por los autores a un diseño $5_{[4]}^1$, donde la variable respuesta del estudio fue el peso de gallinas expuestas a diversos tratamientos infecciosos:

Tabla 46. Resultados del experimento.

Tratamiento	Peso de gallinas [g]			
	Ensayo			
	1	2	3	4
A	188,1	197,1	175,8	165,8
B	156,2	157,1	150,2	137,7
A+C	191,6	180,3	154,8	166,5
A+D	175,3	143,9	173	162,8
A+C+D+E+F+G	164,4	194,3	173,1	164,0

Halle el modelo estadístico que describe estos datos y compárelo con el que se obtiene considerando un diseño 5^1 con cuatro réplicas. ¿Se llega a la misma conclusión?

4. La búsqueda de mejores materiales de construcción es constante dadas las cada vez más exigentes demandas ambientales y económicas que se imponen a los mismos. Los composites poliméricos generan un creciente interés en este campo dado que poseen una mejor proporción peso/resistencia mecánica, y mejores resistencias a la corrosión y a la fatiga. Kocaoz et al. [75] desarrollaron un protocolo para estimar estadísticamente la distribución de resistencia a la tracción de barras poliméricas reforzadas con fibra de vidrio -GFRP, por sus siglas en inglés-. Para ello, seleccionaron cuatro tipos diferentes de GFRPs y seleccionaron ocho especímenes de los mismos, para probarlos de acuerdo con un diseño RCBD. A partir de los resultados presentados a continuación, compruebe el hecho que las unidades experimentales de la variable respuesta no cambian las conclusiones del ANOVA del diseño implementado; i.e., el ANOVA lleva a la misma conclusión sin importar los cuatro modos en los que se expresó la variable respuesta de este estudio. Haga la misma

comprobación para todos los supuestos de los modelos estadístico que resultan después del ANOVA.

Tabla 47. Resultados del experimento.

No. experimento	Tipo de barra	Carga		Resistencia a la tracción	
		[kN]	[Kips]	[Mpa]	[ksi]
32	3	130	29	1025	149
6	3	119	27	938	136
27	3	129	29	1015	147
14	4	121	27	953	138
13	3	125	28	983	143
12	3	107	24	843	122
2	1	119	27	939	136
20	3	133	30	1053	153
7	1	124	28	976	142
10	4	119	27	941	136
4	3	131	30	1038	150
19	4	114	26	902	131
26	4	114	26	899	130
9	2	113	25	890	129
5	2	129	29	1022	148
24	4	136	31	1071	155
18	1	130	29	1025	149
29	4	126	28	997	145
3	2	121	27	959	139
23	3	119	27	938	136
28	1	131	29	1034	150
15	2	131	29	1031	149
30	1	129	29	1015	147
1	4	126	28	992	144
17	2	131	30	1036	150
31	2	122	27	962	140
22	2	109	24	859	125
21	1	129	29	1015	147
25	2	126	28	997	145
11	1	129	29	1022	148
8	4	130	29	1025	149
16	1	103	23	815	118

CAPÍTULO VII

DISEÑO DE EXPERIMENTOS MULTINIVELES DE UN FACTOR CON MÚLTIPLES VARIABLES INTERFERENCIA

¿CÓMO MANEJAR LA PRESENCIA DE MÁS DE UNA VARIABLE INTERFERENCIA?

En investigación es común que se presente más de una variable interferencia durante la realización de experimentos. Por ejemplo, suponga que se desea preparar una serie de materiales, pero se cuenta con una cantidad limitada de materias primas de modo que únicamente se puede preparar un primer lote de los materiales a partir de ellas. Así, para hacer nuevas preparaciones, se haría necesario comprar una cantidad adicional de materias primas que corresponderían a nuevos lotes de fabricación por parte del proveedor. Suponga, además, que los materiales se preparan dentro del marco de un proyecto en el cual varios laboratorios participan; práctica conocida como **benchmarking** (ver [76]). De este modo, si el objetivo del proyecto es evaluar el efecto de una cierta modificación en la síntesis de los materiales; no ligada a los factores arriba mencionados, sobre sus propiedades fisicoquímicas, se tendrá una situación en la que se desearía eliminar la interferencia del lote de materias primas y el lugar de preparación en el análisis de los resultados de los experimentos por realizar.

Como se dijo en el capítulo anterior, la técnica del bloqueo es una de las más importantes en el diseño estadístico de experimentos. Una de las razones para ello es que puede expandirse a más de una variable interferencia. En el ejemplo anterior, se puede diseñar un experimento de **Cuadro Latino** donde se bloqueen las dos variables interferencia mencionadas. Más aún, si hubiera tres o cuatro variables interferencia se podrían plantear diseños de **Cuadros Grecolatino e Hipercuadro Latino** como alternativas para eliminar la variabilidad producida por la interferencia de estas variables sobre los resultados. Este capítulo se encarga de discutir estos diseños, empezando con los **Cuadros Latinos** y siguiendo con los **Cuadros Grecolatino e Hipercuadro Latino**.

¿Qué es un diseño de cuadro latino: $A_{[L]}^1$?

Un diseño $A_{[L]}^1$ es aquel realizado para eliminar la variabilidad generada por dos variables interferencia en el análisis del efecto de una variable principal sobre la variable respuesta de un experimento o proceso dados. En consecuencia, un **Cuadro Latino** combina los niveles de tres variables de entrada. Una restricción a este respecto es que todas las variables de entrada; la principal y las dos interferencias, deben tener el mismo número de niveles.

¿Cómo se diseña un cuadro latino?

Diseñar un **Cuadro Latino** es similar a completar un Sudoku ([Ver: https://www.sudoku-solutions.com/!](https://www.sudoku-solutions.com/))^[77]. Dada la restricción que todas las variables deben tener el mismo número de niveles, un **Cuadro Latino** es un arreglo $i \times j$ con k implícito al interior del cuadro. i , j y k son los niveles de las variables interferencia y principal. Es costumbre, pero no obligación, designar en el cuadro de diseño la variable principal con letras latinas: A, B, C, D, etc. De allí se deriva el nombre **Cuadro Latino**. El aspecto de cuadros latinos con $i = j = k = 3$; $i = j = k = 4$; $i = j = k = 5$; e, $i = j = k = 6$ es:

$i = j = k = 3$			$i = j = k = 4$				$i = j = k = 5$					$i = j = k = 6$					
3×3			4×4				5×5					6×6					
A	B	C	A	B	C	D	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	F
B	C	A	B	A	D	C	B	C	D	E	A	B	C	D	E	F	A
C	A	B	C	D	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	F	A	B
			D	C	B	A	D	E	A	B	C	D	E	F	A	B	C
							E	A	B	C	D		E	F	A	B	C
													F	A	B	C	D
																	E

Figura 50. Tablas de cuadros latinos típicos.

Como se puede notar en los cuadros de arriba, los niveles de la variable designada con las letras latinas no deben repetirse ni en las filas ni en las columnas del cuadro.

Aunque pareciera simple, saber el número de Cuadros Latinos que pueden generarse a partir de los **a niveles** de las variables de entrada en un **Cuadro Latino** es un problema de extrema complejidad matemática [78,79]. De hecho, el número de **Cuadros Latinos** posibles solamente se ha podido definir para $n \leq 10$. Para $n > 10$ solamente se conocen los límites en el número de

cuadros que pueden generarse [78]. Un artículo en Wikipedia [80] muestra que: para $n = 3$, el **número de Cuadros Latinos** (NCL) = 12, mientras que $NCL(n = 4) = 576$; $NCL(n = 5) = 161280$; $NCL(n = 6) = 812'851200$; y $NCL(n = 7) = 61479419904000$. Esta situación es muy ventajosa en el Diseño de Experimentos puesto que la aleatorización se ve muy favorecida.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE EXPERIMENTOS OBTENIDOS A PARTIR DE CUADROS LATINOS

Los diseños de Cuadro Latino corresponden a diagramas de variables del tipo:

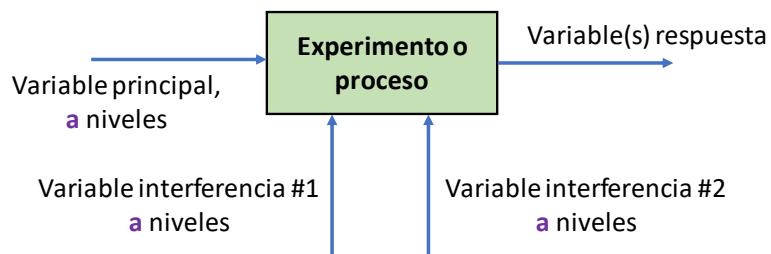


Figura 51. Diagrama de variables para un cuadro latino.

Como se afirmó antes, todas las variables de entrada tienen el mismo número de niveles. El modelo estadístico para los resultados de un diseño $A_{[L]}^1$ es lineal; tal como lo es para los diseños A^1 y $A_{[B]}^1$. Siguiendo la mecánica planteada para estos últimos, la variación en los resultados de los experimentos generada por la segunda variable interferencia se puede sustraer del error aleatorio. De esta manera, se plantea el siguiente procedimiento para el ANOVA.

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS $A_{[L]}^1$ USANDO ANOVA

El procedimiento para realizar un **ANOVA** de los resultados de un diseño $A_{[L]}^1$ es análogo al descrito para los diseños A^1 (Páginas 111–116) y $A_{[B]}^1$ (Páginas 135 – 138):

1. Extender el modelo estadístico de efectos del diseño A^1 ; incluyendo el efecto de las dos variables interferencia: $y_{ijk} = \mu + \tau_i + \alpha_j + \beta_k + \xi_{ijk}$

Donde, y_{ijk} representa la variable respuesta por analizar, μ es la media poblacional del proceso, τ_i , α_j y β_k son los efectos de los cambios de nivel de la variable principal y de las

dos variables interferencia, respectivamente, y ξ_{ijk} es el error aleatorio del proceso estudiado. En este caso, $i = j = k = a$.

2. Plantear las hipótesis nula y alternativa del modelo postulado.

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0; H_1: \tau_i \neq 0, \text{ para algún } i.$$

Hay que recordar que no se plantean hipótesis para las variables interferencia debido a la **restricción en la aleatorización de los bloques**.

3. Para ilustrar el planteamiento de una **tabla de contingencia** de un diseño $A_{[L]}^1$ escogeremos un cuadro latino de cuatro niveles $A_{[L=4]}^1$ de los 576 posibles para $a = 4$:

Tabla 48. Tabla de contingencia.

Niveles de la variable de Entrada principal, i $= 1, 2, 3, 4$	Valores de la variable respuesta (Observaciones experimentales)				Sumas tratamientos	Promedios tratamientos
	1	2	3	4		
1	$A = y_{111}$	$B = y_{122}$	$C = y_{133}$	$D = y_{144}$	$y_{1..}$	$\bar{y}_{1..}$
2	$B = y_{212}$	$C = y_{223}$	$D = y_{234}$	$A = y_{241}$	$y_{2..}$	$\bar{y}_{2..}$
3	$C = y_{313}$	$D = y_{324}$	$A = y_{331}$	$B = y_{342}$	$y_{3..}$	$\bar{y}_{3..}$
4	$D = y_{414}$	$A = y_{421}$	$B = y_{432}$	$C = y_{443}$	$y_{4..}$	$\bar{y}_{4..}$
Sumas de columnas	$y_{1..}$	$y_{2..}$	$y_{3..}$	$y_{4..}$		
Promedios de columnas	$\bar{y}_{1..}$	$\bar{y}_{2..}$	$\bar{y}_{3..}$	$\bar{y}_{4..}$		
Sumas Letras Latinas*	$y_{..1}$	$y_{..2}$	$y_{..3}$	$y_{..4}$		
Promedios Letras Latinas	$\bar{y}_{..1}$	$\bar{y}_{..2}$	$\bar{y}_{..3}$	$\bar{y}_{..4}$		
	Totales				$y_{...}$	$\bar{y}_{...}$

*Para las letras, A = 1; B = 2; C = 3; y, D = 4.

En general, las sumas de $A_{[L]}^1$ son: $y_{i..} = \sum_{j=1}^a y_{ijk}$; $y_{..j} = \sum_{i=1}^a y_{ijk}$; $y_{..k} = \sum_{i=1}^a y_{ijk}$;

$$y_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^a y_{ijk}; \bar{y}_{i..} = y_{i..}/a; \bar{y}_{..j} = y_{..j}/a; \bar{y}_{..k} = y_{..k}/a; \bar{y}_{...} = y_{...}/N$$

$$4. FV = \frac{y_{...}^2}{N}$$

5. Calcular las sumas de cuadrados del diseño:

La variabilidad aportada por las dos variables interferencia se sustraen de la del error aleatorio. Así: $SS_T = SS_{\text{Var-E}} + SS_{\text{Var-Int}\#1} + SS_{\text{Var-Int}\#2} + SS_{\text{Error}}$. Donde, $SS_{\text{Var-Int}\#1}$ y $SS_{\text{Var-Int}\#2}$ son las sumas de cuadrados de las dos variables interferencia contempladas.

Las expresiones correspondientes son:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^a y_{ijk}^2 - FV ; \quad SS_{Var-E} = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^a y_{i\bullet\bullet}^2 - FV ; \quad SS_{Var-Int\#1} = \frac{1}{a} \sum_{j=1}^a y_{\bullet j\bullet}^2 - FV$$

(asumiendo que **Var-Int#1** corresponde a las **columnas** de la tabla de contingencia);

$SS_{Var-Int\#2} = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^a y_{\bullet\bullet k}^2 - FV$ (asumiendo que **Var-Int#2** corresponde a las **Letras Latinas** de la tabla de contingencia). En realidad, la asignación aquí propuesta es igual de arbitraria a la de otros autores [68] que designan a la variable de entrada principal del diseño con las Letras Latinas. Al final, el resultado del ANOVA producirá las mismas conclusiones sin importar estas asignaciones.

Finalmente, para la suma de cuadrados del error, $SS_{Error} = SS_T - SS_{Var-E} - SS_{Var-Int\#1} - SS_{Var-Int\#2}$.

6. Calcular los grados de libertad: $v_T, v_{Var-E}, v_{Var-Int\#1}, v_{Var-Int\#2}$ y v_{Error} .

$$v_T = v_{Var-E} + v_{Var-Int\#1} + v_{Var-Int\#2} + v_{Error}.$$

Donde, $v_T = N-1$; $v_{Var-E} = v_{Var-Int\#1} = v_{Var-Int\#2} = a-1$, ya que todas las variables de entrada tienen el mismo número de niveles y $v_{Error} = v_T - v_{Var-E} - v_{Var-Int\#1} - v_{Var-Int\#2}$. Se puede demostrar que $v_{Error} = (a-2)(a-1)$. Debido a esta última equivalencia, no es posible realizar un **ANOVA** para **Cuadros Latinos 1x1** y **2x2**.

7. Calcular los promedios de las sumas de cuadrados: $MS_{Var-E}, MS_{Var-Int\#1}, MS_{Var-Int\#2}$ y MS_{Error} .

Donde, los anteriores son los promedios de las sumas de cuadrados de la variable principal, las variables interferencia #1 y #2 y del error, respectivamente.

En particular, $MS_{Var-E} = \frac{SS_{Var-E}}{v_{Var-E}}$; $MS_{Var-Int\#1} = \frac{SS_{Var-Int\#1}}{v_{Var-Int\#1}}$; $MS_{Var-Int\#2} = \frac{SS_{Var-Int\#2}}{v_{Var-Int\#2}}$; y, $MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{v_{Error}}$.

8. Calcular el valor del estadístico **F** para la variable principal: $F_{v_{Var-E}, v_{Error}}$, mediante la expresión:

$$F_{v_{Var-E}, v_{Error}} = \frac{MS_{Var-E}}{MS_{Error}}.$$

9. Calcular el **valor-p** asociado con $F_{v_{Var-E}, v_{Error}}$ o fijar un valor para el **error tipo I** y con él evaluar $F^{rit.} = F_{\alpha, v_{Var-E}, v_{Error}}$.

- 10.** Concluir sobre la hipótesis postulada para la variable principal y escribir el modelo estadístico de acuerdo con esta conclusión. Si no se puede rechazar H_0 , se tiene el modelo:
- $$y_{ijk} = \mu + \alpha_j + \beta_k + \xi_{ijk}$$
- Si se acepta H_1 , se tiene: $y_{ijk} = \mu + \tau_i + \alpha_j + \beta_k + \xi_{ijk}$.
- 11.** De la misma manera que para el diseño $A_{[B]}^1$, los efectos de las variables interferencia sobre los resultados de un diseño $A_{[L]}^1$ no se juzgan mediante pruebas de hipótesis, pero, **sigue siendo muy recomendable** observar los valores de las relaciones $\frac{MS_{Var-Int\#1}}{MS_{Error}}$ y $\frac{MS_{Var-Int\#2}}{MS_{Error}}$ para verificar que se haya hecho una escogencia apropiada de las variables de entrada.
- 12.** Para comprobar los supuestos del modelo, se pueden elaborar los gráficos de los residuales: z_k vs. e_{ijk} (**supuesto de normalidad**), e_{ijk} vs. Orden de ejecución de los experimentos (**supuesto de independencia**), e_{ijk} vs. $\bar{y}_{i\bullet\bullet}$, e_{ijk} vs. $\bar{y}_{\bullet j\bullet}$ y e_{ijk} vs. $\bar{y}_{\bullet\bullet k}$ (**supuesto de varianza constante**). Por último, hacer un gráfico de e_{ijk} vs. \hat{y}_{ijk} para verificar la **existencia de interacciones** entre las variables estudiadas. Esta última recomendación está dada por Montgomery [68].

Como se puede apreciar, el ANOVA de un diseño $A_{[L]}^1$ es una extensión del análisis efectuado para un diseño de bloques. Aunque la intención primaria y recomendada es emplear estos diseños para eliminar los efectos de variables interferencia en los resultados del experimento, lo cierto es que no se reporta un argumento matemático riguroso que impida el uso de un **Cuadro Latino** para **variables que no sean interferencia**. La desventaja práctica es la **restricción en la aleatorización de los bloques**; condición que, como se dijo antes, impide la prueba rigurosa de hipótesis sobre los efectos de más de una de las variables implicadas en el diseño. Por otra parte, está el asunto de las **interacciones**. Desde el punto de vista del **modelo matemático**, éstas representan términos no lineales para los factores considerados; circunstancia que no hace parte del modelo planteado de los diseños de una variable discutidos hasta ahora. A pesar de las desventajas nombradas arriba, el diseño $A_{[L]}^1$ es una gran herramienta para el estudio de problemas de investigación donde se tenga un bajo conocimiento fundamental de los factores que controlan un fenómeno dado. La razón es que es un diseño relativamente económico y fácil de implementar que puede dar información rápida sobre hacia dónde se deben orientar esfuerzos en la experimentación. Es una lástima que, de hecho, sean poco empleados en la literatura.

A continuación, se presenta un ejemplo sobre el análisis de datos obtenidos a partir de un diseño $A_{[L]}^1$.

Ejemplo: análisis de resultados de un diseño $A_{[L]}^1$

Uno de los doce principios de la química verde es la catálisis (ver [81]) que a su vez es un negocio multimillonario. Por tanto, existe una enorme competencia en la industria para producir mejores catalizadores; i.e., más activos y selectivos. Una estrategia para alcanzar este objetivo es la llamada experimentación de alto rendimiento (*high throughput*) en la que se analizan los efectos de múltiples factores en un proceso dado en el menor tiempo posible. En el caso específico de la preparación de catalizadores, dos factores que influencian las propiedades finales del material son: la naturaleza del metal activo y el solvente empleado para la síntesis. En 2003, Cawse [82] patentó un método de preparación de catalizadores por experimentación de alto rendimiento en el cual empleó un diseño experimental del tipo cuadro latino.

El método consideró dos grupos de metales: M1 = Fe, Cu, Ni, Pb y Re, y M2 = V, W, Ce, La y Sn, y el siguiente conjunto de solventes: dimetilformamida (DMFA), dimetilacetamida (DMAA), tetrahidrofurano (THF), éter de etilenglicol (DiGly, por sus siglas en inglés) y dietilacetamida (DEAA). Para analizar las propiedades de los catalizadores preparados con la metodología seleccionada, Cawse decidió probar su desempeño en la reacción de síntesis de diaril carbonatos; e.g. difenil carbonato. La variable respuesta del experimento fue la actividad catalítica expresada mediante el llamado número de frecuencia del ciclo catalítico (TON - Turnover Number- por sus siglas en inglés). En su trabajo, el autor reportó los resultados mostrados en la Tabla presentada abajo. El propósito del presente ejercicio es obtener el modelo estadístico correspondiente al diseño experimental hecho por Cawse y determine si este modelo cumple los supuestos fundamentales. Para el análisis, se considera que **M1** es la variable principal del diseño.

Tabla 49. Resultados del trabajo reportado por Cawse [82] para la síntesis de un catalizador de un proceso de síntesis de diaril carbonatos.

Metal1	Metal2	Solvent	TON
Re	V	DMFA	991
Re	W	DMAA	982
Re	Ce	THF	873
Re	La	DiGly	1040
Re	Sn	DEAA	867
Pb	V	DMAA	766
Pb	W	THF	652
Pb	Ce	DiGly	593
Pb	La	DEAA	868
Pb	Sn	DMFA	695
Ni	V	THF	629
Ni	W	DiGly	663
Ni	Ce	DEAA	616
Ni	La	DMFA	816
Ni	Sn	DMAA	643
Cu	V	DiGly	686
Cu	W	DEAA	599
Cu	Ce	DMFA	683
Cu	La	DMAA	831
Cu	Sn	THF	686
Fe	V	DEAA	645
Fe	W	DMFA	606
Fe	Ce	DMAA	607
Fe	La	THF	710
Fe	Sn	DiGly	665

Respuesta

1. Dado que es un diseño $A_{[L=5]}^1$, empezamos postulando el modelo correspondiente: $y_{ijk} = \mu + \tau_i^{M1} + \alpha_j^{M2} + \beta_k^{solv} + \xi_{ijk}$. Para este caso, τ_i^{M1} , es el efecto de la variable principal, referida al tipo de metal del grupo M1; α_j^{M2} es el efecto del tipo de metal del grupo M2 y se declara como la primera variable interferencia: **Var-Int#1**; y, β_k^{solv} es el efecto del tipo de solvente empleado en la preparación de los catalizadores; i.e., la segunda variable interferencia del diseño: **Var-Int#2**.
 2. Las hipótesis por probar son:
- $$H_0: \tau_{Fe}^{M1} = \tau_{Cu}^{M1} = \tau_{Ni}^{M1} = \tau_{Pb}^{M1} = \tau_{Ru}^{M1} = 0; H_1: \tau_i^{M1} \neq 0, \text{ para algún } i.$$
3. Con los datos suministrados, se construye la siguiente **Tabla de Contingencia**:

Tabla 50. Tabla de contingencia.

Niveles de M1, <i>i</i> = 1, 2, 3, 4, 5	TON					Σtrat.	Prom.trat.		
	M2; <i>j</i> = 1, 2, 3, 4, 5								
	1 = V	2 = W	3 = Ce	4 = La	5 = Sn				
1 = Fe	A = 645	B = 606	C = 607	D = 710	E = 665	3233	646,6		
2 = Cu	E = 686	A = 599	B = 683	C = 831	D = 686	3485	697,0		
3 = Ni	D = 629	E = 663	A = 616	B = 816	C = 831	3555	711,0		
4 = Pb	C = 766	D = 652	E = 593	A = 868	B = 695	3574	714,8		
5 = Re	B = 991	C = 982	D = 873	E = 1040	A = 867	4753	960,6		
ΣCols.	3717	3502	3372	4265	3744				
Prom.cols.	734,4	700,4	674,4	853,0	748,8				
ΣLetr.Lat*	3595	3791	4017	3550	3647				
Prom.Letr.Lat.	719,0	758,2	803,4	710,0	724,9				
	Totales					18600	744,0		

*A = DEAA; B = DMFA; C = DMAA; D = THF; E = DiGly. Colores usados para resaltar los niveles.

4. Factor de variación: $FV = \frac{y_{\dots}^2}{N} = \frac{18600^2}{25} = 13'838,400$

5. Sumas de cuadrados:

$$SS_T = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^5 y_{ijk}^2 - FV = (645)^2 + (606)^2 + \dots + (1040)^2 + (867)^2 - 13'838,400$$

$$SS_T = 429542$$

$$SS_{M1} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{i\cdot\cdot}^2 - FV = \frac{1}{5} \times (3233^2 + 3485^2 + 3555^2 + 3574^2 + 4753^2) - 13'838,400$$

$$SS_{M1} = 281604,8$$

$$SS_{M2} = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 y_{\cdot j\cdot}^2 - FV = \frac{1}{5} \times (3717^2 + 3502^2 + 3372^2 + 4265^2 + 3744^2) - 13'838,400$$

$$SS_{M2} = 93247,6$$

$$\begin{aligned} SS_{Solv} &= \frac{1}{5} \sum_{k=1}^5 y_{\cdot\cdot k}^2 - FV \\ &= \frac{1}{5} \times (3595^2 + 3791^2 + 4017^2 + 3550^2 + 3647^2) - 13'838,400 \end{aligned}$$

$$SS_{Solv} = 28620,8$$

$$SS_{Error} = SS_T - SS_{M1} - SS_{M2} - SS_{Solv} = 429542 - 281604,8 - 93247,6 - 28620,8 = 26068,8.$$

6. Grados de libertad: $v_T = N - 1 = 25 - 1 = 24$; $v_{M1} = v_{M2} = v_{Solv} = a - 1 = 5 - 1 = 4$; $v_{Error} = (a - 2)(a - 1) = (5 - 2)(5 - 1) = 12 = 24 - 3 \times v_{M1}$

7. Promedio de las sumas de cuadrados:

$$MS_{M1} = \frac{SS_{M1}}{v_{M1}} = \frac{281604,8}{4} = 70401,2; MS_{M2} = \frac{SS_{M2}}{v_{M2}} = \frac{93247,6}{4} = 23311,9;$$

$$MS_{Solv} = \frac{SS_{Solv}}{v_{Solv}} = \frac{28620,8}{4} = 7155,2; MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{v_{Error}} = \frac{26068,8}{12} = 2174,4.$$

8. Estadístico F para la variable principal:

$$F_{v_{M1}, v_{Error}} = \frac{MS_{M1}}{MS_{Error}} = \frac{70401,2}{2174,4} \approx 32,41$$

9. **valor-p**($F_{v_{M1}, v_{Error}}$) $\approx 2,40 \times 10^{-6}$

10. El **valor-p** obtenido indica que hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula.

Por tanto, el modelo debe quedar de la forma: $y_{ijk} = \mu + \tau_i^{M1} + \alpha_j^{M2} + \beta_k^{Solv} + \xi_{ijk}$.

11. Los valores de las relaciones $\frac{MS_{M2}}{MS_{Error}} = \frac{23311,9}{2174,4} \approx 10,73$ y $\frac{MS_{Solv}}{MS_{Error}} = \frac{7155,2}{2174,4} \approx 3,30$

indican que el grupo de metales **M2** puede tener un efecto importante sobre el TON.

12. Para comprobar los supuestos del modelo planteado, hay que definir la manera en que se calculan los valores que este predice. Tal como para otros diseños de una variable, los parámetros del modelo $y_{ijk} = \mu + \tau_i^{M1} + \alpha_j^{M2} + \beta_k^{Solv} + \xi_{ijk}$ se pueden estimar así:

$\hat{\mu} = \bar{y}_{...}; \hat{\tau}_i^{M1} = \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...}; \hat{\alpha}_j^{M2} = \bar{y}_{..j} - \bar{y}_{...}; \hat{\beta}_k^{Solv} = \bar{y}_{..k} - \bar{y}_{...}$. De aquí que:

$\hat{y}_{ijk} = \bar{y}_{i..} + \bar{y}_{..j} + \bar{y}_{..k} - 2\bar{y}_{...}$. Los residuales del modelo son, como de costumbre:

$$\hat{e}_{ijk} = y_{ijk} - \hat{y}_{ijk}$$

Usando esta ecuación, los veinticinco residuales se calculan así:

$\hat{e}_{111} = y_{111} - \hat{y}_{111} = 645 - (646,6 + 743,4 + 719 - 2 \times 744) = 24,0$. Los valores de los promedios se tomaron de la **Tabla de Contingencia**.

Los valores de los residuales se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 51. Residuales del modelo.

24,0	-11,2	-29,4	-11,6	28,2
4,2	-29,4	41,4	-34,4	18,2
-47,4	10,2	-0,4	-18,2	55,8
-7,6	14,8	-37,6	69,2	-38,8
26,8	15,6	26,0	5,0	-63,4

Usando estos valores, se puede comprobar el **supuesto de normalidad** con un gráfico z_l vs. \hat{e}_{ijk} ; el cual demuestra cumplimiento del supuesto, así:

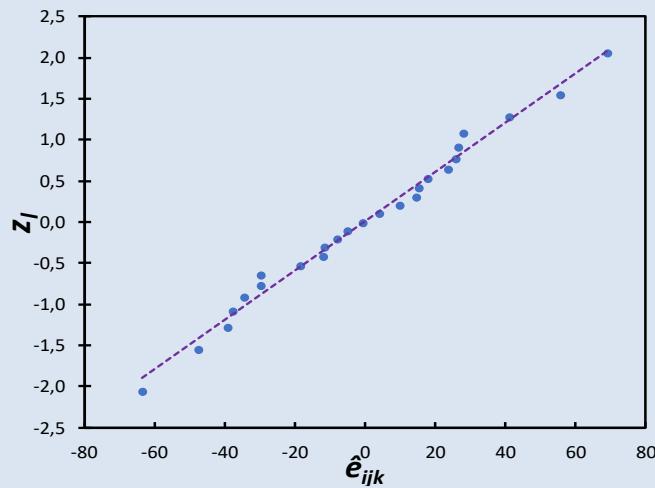


Figura 52. Gráfico de normalidad de los residuales.

El **supuesto de independencia** no se puede verificar en este caso puesto que el autor de los experimentos no reportó el orden de ejecución de los mismos. Para el supuesto de varianza constante del error, Montgomery [68] recomienda hacer gráficos de los residuales en función de los promedios de cada nivel de cada variable de entrada de los diseños de bloques; incluyendo $A_{[L]}^1$. Los gráficos correspondientes, que pueden verse a continuación, no evidencian nada en particular y por lo tanto se puede concluir que se cumple el **supuesto de varianza constante**.

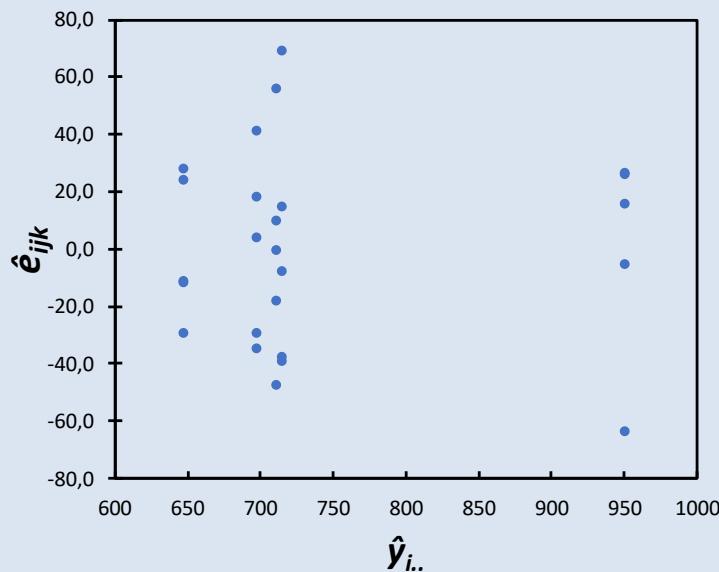


Figura 53. Residuales en función de los promedios de los niveles de la variable principal: tipo de metal de M2.

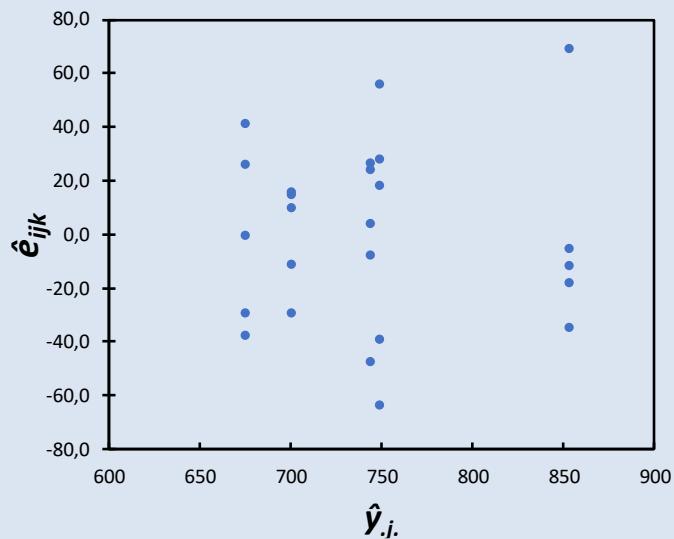


Figura 54. Residuales en función de los promedios de los niveles de la variable interferencia: tipo de metal de M1.

Finalmente, para comprobar la posible **existencia de interacciones**, se elabora un gráfico de los residuales en función de los valores predichos por el modelo:

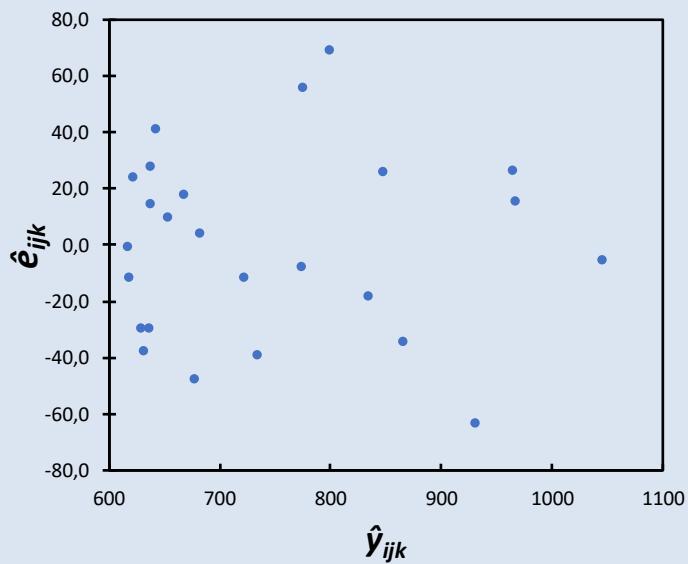


Figura 55. Residuales en función de predicciones del modelo.

Este gráfico presenta un aspecto más compacto para los valores más bajos de \hat{y}_{ijk} , con lo cual se sospecha de la presencia de interacciones entre las variables de entrada estudiadas. Este hallazgo podría sembrar dudas sobre la validez de los análisis estadísticos realizados puesto que el modelo estadístico postulado no sería lineal.

Es interesante discutir el ANOVA presentado por Cawse en su patente:

Tabla 52. Tabla ANOVA presentada por Cawse.

Source	DF	Seq SS	% of Var	MS	F	P	Significant?
Metal1	4	299510	69,5	74878	40,91	0	Yes
Metal2	4	97102	22,5	24275	13,26	0	Yes
Cosolvent	4	11918	2,7	2979	1,63	0,231	No
Error	12	21966	5,1	1831			
Total	24	430495					

Los resultados son similares a los obtenidos aquí, aunque hay diferencias atribuibles al redondeo. Lo importante es que Cawse hizo una prueba de hipótesis para cada una de las variables del diseño. Si bien nada impide que las tres variables implicadas sean principales, la **restricción de aleatorización** de los bloques debe tenerse en cuenta y en consecuencia el resultado de Cawse pierde rigurosidad. A la vez, se evidencia un uso del DdE poco fundamentado en bases estadísticas. De esta manera, se puede especular que es probable que la tabla presentada por el autor corresponda directamente a lo arrojado por un programa estadístico; en cuyo caso, el autor no habría aplicado los criterios de análisis aquí presentados. Lastimosamente, este es un error muy frecuente tanto en publicaciones científicas como en la realización de trabajos de investigación de estudiantes de pregrado y posgrado.

EJERCICIOS

- En un intento por ofrecer un nuevo producto, una compañía petrolera decide estudiar la eficiencia de cuatro mezclas diferentes de gasolina. Para las pruebas, selecciona a cuatro conductores que recorrerán una distancia determinada empleando cuatro modelos de automóvil diferentes. Se hace el diseño de experimentos apropiado y se toma como variable respuesta la eficiencia medida en kilómetros por litro (km/l). La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos:

Tabla 53. Resultados del experimento.

Mezcla de gasolina	Conductor			
	1	2	3	4
A	(IV)27,7	(III)18,9	(II)33,0	(I)14,7
B	(II)29,3	(I)18,5	(IV)33,0	(III)21,4
C	(III)12,8	(II)26,6	(I)11,2	(IV)20,1
D	(I)16,6	(IV)23,8	(III)17,9	(II)35,0

*I, II, III y IV se refieren al modelo de automóvil.

Considerando la información suministrada, halle un modelo estadístico que describa los datos presentados. Compruebe los supuestos de este modelo.

- Perry et al. [83] revisaron el empleo de cuadros latinos en el diseño de experimentos de campo para atraer insectos hacia trampas mediante el uso de compuestos químicos considerados como atrayentes de los mismos. Para demostrar las ventajas de este tipo de diseño experimental, los autores rediseñaron los experimentos de un estudio en el que el propósito era analizar la eficacia de trampas para un tipo específico de polilla. Plantearon un diseño de cuadro latino 4×4 . La variable principal del estudio fue el tipo de sustancia química empleada en la trampa y se decidió bloquear el lugar y el día en que se colocaron las trampas como factores que interfieren en los experimentos. La Tabla presentada a continuación muestra los resultados obtenidos:

Tabla 54. Resultados del estudio de Perry et al.

Day	Plan and results			
	I	II	III	IV
1	193	522	235	103
	A	B	C	D
2	40	88	386	83
	D	A	B	C
3	19	26	82	254
	C	D	A	B
4	130	35	58	124
	B	C	D	A

Determine si el tipo de químico usado en las trampas influye sobre el número de insectos atrapados.

- Las técnicas de diseño estadístico de experimentos presentadas en esta sección fueron desarrolladas en los años 30 para tecnificar la agricultura. Un experimento sobre el cultivo de papas referido por Fisher [84] y realizado por Ely en 1932 presenta los efectos de seis tratamientos designados como A, B, C, D, E y F y que corresponden a diferentes cantidades de fertilizantes nitrogenados y fosfáticos sobre los rendimientos de los cultivos. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 55. Resultados del estudio.

E	B	F	A	C	D
633	527	652	390	504	416
B	C	D	E	F	A
489	475	415	488	571	282
A	E	C	B	D	F
384	481	483	422	334	646

F	D	E	C	A	B
620	448	505	439	323	384
D	A	B	F	E	C
452	432	411	617	594	466
C	F	A	D	B	E
500	505	259	366	326	420

- (i) Determine si los tratamientos empleados tienen efecto significativo sobre el rendimiento del cultivo con un análisis de estadística descriptiva apoyado por un ANOVA.
- (ii) Haciendo un análisis de posibles variables interferencia que pueden intervenir en el cultivo de papas, determine si estas podrían haber afectado los resultados obtenidos.
- (iii) Haga un análisis de residuales para comprobar la rigurosidad de sus conclusiones.
4. Frutos et al. [85] estudiaron curvas de análisis termogravimétrico (TGA) para la fusión de la erucamida; compuesto usado como aditivo en la síntesis de películas de poliolefinas, en función de los siguientes parámetros: peso y tasas de calentamiento y enfriamiento de la muestra. Los autores planificaron sus experimentos usando un cuadro latino y concluyeron que la tasa de calentamiento de la muestra influye significativamente en el resultado de la prueba. Usando los datos reportados por ellos (*Tabla 56* y *Tabla 57*), verifique la conclusión alcanzada. La variable respuesta usada por los autores fue el punto de fusión de la erucamida derivado de la curva TGA.

Tabla 56. Tabla de diseño experimental.

	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
A ₁	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
A ₂	C ₅	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
A ₃	C ₄	C ₅	C ₁	C ₂	C ₃
A ₄	C ₃	C ₄	C ₅	C ₁	C ₂
A ₅	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₁

En la Tabla 56, A = Tasa de calentamiento [=] K/min; B = Peso de la muestra [=] mg; C = Tasa de enfriamiento [=] K/min.

Tabla 57. Resultados del experimento.

	3	6	9	12	15
2,5	81,1	81,5	82,4	81,9	82,2
5	81,4	82,2	82,0	82,5	82,7
10	81,9	82,7	82,9	83,2	83,8
20	83,8	84,7	84,8	85,5	85,9
40	86,5	87,3	87,9	88,7	88,1

MANEJO DE TRES VARIABLES INTERFERENCIA: DISEÑO DE CUADRO GRECOLATINO $A_{[G-L]}^1$

Mediante el bloqueo, es posible expandir el diseño de experimentos multiniveles de una variable para sustraer la variabilidad producida por tres variables interferencia en la variable respuesta. Para ello, se emplean los diseños de **Cuadro Grecolatino**: $A_{[G-L]}^1$. Un **Cuadro Grecolatino** es un arreglo de dos **Cuadros Latinos ortogonales**. Es decir, se trata de dos **Cuadros Latinos** en los cuales cada letra del primer cuadro ocurre en la misma posición que cada letra del segundo cuadro exactamente una vez [86]. Considere la superposición de los siguientes **Cuadros Latinos 4×4 ortogonales**:

$A_{[L=4]}^1$				$A_{[L=4]}^1$				$A_{[G-L=4]}^1$			
A B C D				$\alpha \beta \chi \delta$				$A\alpha \ B\beta \ C\chi \ D\delta$			
B A D C				$\beta \alpha \delta \chi$				$B\beta \ A\alpha \ D\delta \ C\chi$			
C D A B				$\chi \delta \alpha \beta$				$C\chi \ D\delta \ A\alpha \ B\beta$			
D C B A				$\delta \chi \beta \alpha$				$D\delta \ C\chi \ B\beta \ A\alpha$			

\rightarrow

Figura 56. Ejemplo de la unión de dos cuadros latinos ortogonales para formar un cuadro grecolatino.

En el segundo cuadro, las letras griegas designan los cuatro niveles de una nueva variable interferencia. Para poder realizar un **ANOVA** sobre los resultados de un diseño $A_{[G-L]}^1$ se requiere que cada variable tenga al menos cuatro niveles. Esta restricción está ligada a los grados de libertad que tiene el **Error Aleatorio** del diseño. De otro modo, se pueden realizar estos diseños para tres niveles, pero el análisis de resultados no puede hacerse con un **ANOVA**. Por otro lado, como dato curioso, ¡no existe el Cuadro Grecolatino de seis niveles! [87]. Para otros diseños $A_{[G-L]}^1$, el **ANOVA** procede de manera similar a lo ya presentado para los diseños de una variable, pero con las modificaciones que se presentan a continuación.

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS $A_{[G-L]}^1$ USANDO ANOVA (Niveles: A > 3, Excepto A = 6).

- Expandir el modelo estadístico de diseños de una variable mediante la sustracción de los efectos de tres variables interferencia del error aleatorio:

$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \alpha_j + \beta_k + \chi_l + \xi_{ijkl}$. Donde, y_{ijkl} es la variable respuesta, μ es la media poblacional del proceso, τ_i , α_j , β_k y χ_l son los efectos de la variable principal y las tres variables interferencia, respectivamente, y ξ_{ijkl} es el error aleatorio.

- Una **tabla de contingencia** de un diseño $A_{[G-L=4]}^1$ es:

Tabla 58. Tabla de contingencia de un diseño $A_{[G-L=4]}^1$

Niveles de la variable de entrada principal, $i = 1, 2, 3, 4$	Valores de la variable respuesta (Observaciones experimentales)				Sumas	Promedios		
	Bloques; $j = 1, 2, 3, 4$							
	1	2	3	4				
1	$A\alpha = y_{1111}$	$B\beta = y_{1222}$	$C\chi = y_{1333}$	$D\delta = y_{1444}$				
2	$B\beta = y_{2122}$	$C\chi = y_{2233}$	$D\delta = y_{2344}$	$A\alpha = y_{2411}$				
3	$C\chi = y_{3133}$	$D\delta = y_{3244}$	$A\alpha = y_{3311}$	$B\beta = y_{3422}$				
4	$D\delta = y_{4144}$	$A\alpha = y_{4211}$	$B\beta = y_{4322}$	$C\chi = y_{4433}$				
Sumas de columnas	$y_{1..}$	$y_{2..}$	$y_{3..}$	$y_{4..}$				
Promedios de columnas	$\bar{y}_{1..00}$	$\bar{y}_{2..00}$	$\bar{y}_{3..00}$	$\bar{y}_{4..00}$				
Sumas Letras Latinas*	$y_{..1.}$	$y_{..2.}$	$y_{..3.}$	$y_{..4.}$				
Promedios Letras Latinas	$\bar{y}_{..1.0}$	$\bar{y}_{..2.0}$	$\bar{y}_{..3.0}$	$\bar{y}_{..4.0}$				
Sumas Letras Griegas**	$y_{...1}$	$y_{...2}$	$y_{...3}$	$y_{...4}$				
Promedios Letras Griegas	$\bar{y}_{...1}$	$\bar{y}_{...2}$	$\bar{y}_{...3}$	$\bar{y}_{...4}$				
Total					$y_{....}$	$\bar{y}_{....}$		

*Para las letras latinas, A = 1; B = 2; C = 3; y, D = 4. **Para las letras griegas, $\alpha = 1$; $\beta = 2$; $\chi = 3$; y, $\delta = 4$

Las sumas respectivas son: $y_{i...0} = \sum_{j=1}^a y_{ijkl}$; $y_{..j00} = \sum_{i=1}^a y_{ijkl}$; $y_{..0k0} = \sum_{l=1}^a y_{ijkl}$; $y_{...0l} = \sum_{i=1}^a y_{ijkl}$

$$y_{....} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^a \sum_{l=1}^a y_{ijkl}; \quad \bar{y}_{i...0} = y_{i...0}/a; \quad \bar{y}_{..j00} = y_{..j00}/a; \quad \bar{y}_{..0k0} = y_{..0k0}/a; \quad \bar{y}_{...0l} = y_{...0l}/a;$$

$$\bar{y}_{....} = y_{....}/N$$

- $SS_T = SS_{Var-E} + SS_{Var-Int\#1} + SS_{Var-Int\#2} + SS_{Var-Int\#3} + SS_{Error}$.

Donde, $SS_{Var-Int\#1}$, $SS_{Var-Int\#2}$ y $SS_{Var-Int\#3}$ son las sumas de cuadrados de las tres variables interferencia contempladas.

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^a \sum_{l=1}^a y_{ijkl}^2 - FV ; SS_{Var-E} = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^a y_{i...}^2 - FV ; SS_{Var-Int\#1} = \frac{1}{a} \sum_{j=1}^a y_{...j..}^2 - FV ;$$

$$SS_{Var-Int\#2} = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^a y_{...k..}^2 - FV ; SS_{Var-Int\#3} = \frac{1}{a} \sum_{l=1}^a y_{...l..}^2 - FV .$$

- $v_T = v_{Var-E} + v_{Var-Int\#1} + v_{Var-Int\#2} + v_{Error}$

$$v_T = N - 1,$$

$$v_{Var-E} = v_{Var-Int\#1} = v_{Var-Int\#2} = v_{Var-Int\#3} = a - 1$$

$$v_{Error} = v_T - v_{Var-E} - v_{Var-Int\#1} - v_{Var-Int\#2} - v_{Var-Int\#3} = (a - 3)(a - 1)$$

- Para los residuales, $\hat{\mu} = \bar{y}_{....}$; $\hat{t}_i = \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{....}$; $\hat{\alpha}_j = \bar{y}_{...j..} - \bar{y}_{....}$; $\hat{\beta}_k = \bar{y}_{...k..} - \bar{y}_{....}$;

$$\hat{\chi}_l = \bar{y}_{...l..} - \bar{y}_{....}$$

Se demuestra que: $\hat{y}_{ijkl} = \bar{y}_{i...} + \bar{y}_{...j..} + \bar{y}_{...k..} + \bar{y}_{...l..} - 3\bar{y}_{....}$.

En teoría, es posible extender sin límites el número de variables para los diseños basados en **Cuadros Latinos**. Tales diseños se denominan **Hipercuadros Latinos** y consisten en seguir superponiendo **Cuadros Latinos Ortogonales**. El procedimiento de análisis de los resultados de estos diseños tiene los mismos pasos que se presentaron arriba. Sin embargo, en DdE, esto no es aconsejable porque la existencia de interacciones entre variables experimentales es común. De este modo, incluso el **empleo de diseños $A_{[G-L]}^1$ debe hacerse con prudencia y de preferencia para bloquear variables interferencia de las cuales no se sospeche ninguna interdependencia**.

Ejemplo: ANOVA para diseño $A_{[G-L=5]}^1$

Boksányi et al. [88] estudiaron la modificación de la superficie de dióxido de silicio (sílice: SiO_2) mediante diversos agentes químicos y bajo la posible influencia de la temperatura ($^\circ\text{C}$), la presencia de diversos gases en la atmósfera de reacción, la concentración de grupos silanol (-Si-O-H) y el tiempo de reacción. Los autores planearon y ejecutaron un diseño experimental basado en un **Cuadro Grecolatino** de cinco niveles: **5x5: $A_{[G-L=5]}^1$** . La siguiente Tabla presenta los niveles de cada variable implicada en el diseño:

Tabla 59. Tabla de diseño experimental.

Variable	Niveles				
	1	2	3	4	5
T: Temperatura ($^\circ\text{C}$)	240	265	290	315	340
G: Tipo de atmósfera	Vacio#1	N_2	He	Ar	Vacio#2
S: [-S-O-H], ($\mu\text{mol}\times\text{m}^{-2}$)	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5
Z: Tiempo de reacción (h)	3	4	5	6	7

Una de las maneras de evaluar la eficiencia de las condiciones experimentales empleadas en el proceso de funcionalización de la sílice fue medir el porcentaje de carbono en las muestras sintetizadas. Los autores codificaron sus experimentos usando la notación: (TGSZ) y designando cada posición al nivel correspondiente. Por ejemplo, un experimento marcado (3133) quiere decir: T = 290 $^\circ\text{C}$; G = Vacío#1; S = 7,5 $\mu\text{mol}\times\text{m}^{-2}$; y, Z = 5 h. La Tabla a continuación muestra los resultados de una réplica del diseño $A_{[G-L=5]}^1$ ejecutado:

Tabla 60. Resultados de una réplica del diseño $A_{[G-L=5]}^1$

Porcentaje de carbono (%C)				
11,61 (1111)	12,00 (2122)	11,49 (3133)	12,01 (4144)	11,04 (5155)
11,70 (1223)	12,17 (2234)	12,50 (3245)	11,78 (4251)	11,77 (5212)
11,80 (1335)	11,97 (2341)	12,38 (3352)	11,73 (4313)	12,09 (5324)
12,00 (1442)	12,17 (2453)	11,51 (3414)	11,65 (4425)	12,06 (5431)
12,38 (1554)	12,32 (2515)	11,70 (3521)	11,71 (4532)	6,30 (5543)

Determinar si la temperatura tiene un efecto significativo sobre los resultados mostrados.

Respuesta

- El modelo del diseño $A_{[G-L=5]}^1$ mostrado es: $y_{ijkl} = \mu + \tau_i^T + \alpha_j^G + \beta_k^S + \chi_l^Z + \xi_{ijkl}$.
- Las hipótesis por probar se refieren solamente a la temperatura:
 $H_0: \tau_{240}^T = \tau_{265}^T = \tau_{290}^T = \tau_{315}^T = \tau_{340}^T = 0$; $H_1: \tau_i^T \neq 0$, para algún i.
- La Tabla de Contingencia; que se obtiene ordenando los experimentos de acuerdo con los códigos presentados, respectiva es:

Tabla 61. Tabla de contingencia.

Niveles de T, $i = 1, 2, 3, 4,$ 5	Porcentaje de carbono (%C)					$\Sigma T.$	Prom.T.		
	Gas atmósfera de reacción; $j = 1, 2, 3, 4, 5$								
	1 = Vac. #1	2 = N ₂	3 = He	4 = Ar	5 = Vac.#2				
1 = 240	11,61	11,70	11,80	12,00	12,38	59,49	11,90		
2 = 265	12,00	12,17	11,97	12,17	12,32	60,63	12,13		
3 = 290	11,49	12,50	12,38	11,51	11,70	59,58	11,92		
4 = 315	12,01	11,78	11,73	11,65	11,71	58,88	11,78		
5 = 340	11,04	11,77	12,09	12,06	11,70	58,66	11,73		
$\Sigma G.$	58,15	59,92	59,97	59,39	59,81				
Prom. G.	11,63	11,98	11,99	11,88	11,96				
ΣS^*	58,94	59,14	59,23	60,18	59,75				
Prom. S.	11,79	11,83	11,85	12,04	11,95				
ΣZ^{**}	59,12	59,86	58,79	60,16	59,31				
Prom. Z.	11,82	11,97	11,76	12,03	11,86				
Totales						297,24	11,89		

Tabla 62. Códigos de colores usados en los cálculos.

*Códigos S	**Códigos Z
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5

4. Aplicando el procedimiento descrito en la página 148, se llega a la siguiente Tabla:

Tabla 63. Tabla ANOVA.

FV	3534,06	SS	v	MS	F*	valor-p
Variable						
T	0,47	4		0,12	0,74	0,593
G	0,46	4		0,12	0,72	
S	0,21	4		0,05	0,32	
Z	0,25	4		0,06	0,39	
Error	1,28	8		0,16		
Total	2,67	24				

T = Temperatura, G = Tipo de gas en la atmósfera de reacción, S = concentración de grupos silanol, Z = tiempo de reacción. SS = Sumas de Cuadrados; v = Grados de Libertad; MS = Promedios de las Sumas de Cuadrados; F* = Relaciones F.

Los resultados del ANOVA muestran que la temperatura no tiene un efecto significativo sobre la eficiencia del proceso de funcionalización reflejada en el porcentaje de carbono en las muestras de los materiales funcionalizados. En adición, los valores de las relaciones F* calculadas muestran que las condiciones escogidas para las variables seleccionadas en el estudio no tendrían influencia sobre los resultados del experimento. Queda como ejercicio para el lector escribir el modelo estadístico correspondiente y realizar los análisis de residuales respectivos.

EJERCICIOS

- El reporte de Boksányi et al. [88] muestra resultados sobre la influencia de la temperatura (°C), la presencia de diversos gases en la atmósfera de reacción, la concentración de grupos silanol (-Si-O-H) y el tiempo de reacción (h) sobre la eficiencia en la funcionalización de muestras de sílice. Los investigadores usaron un **Cuadro Grecolatino 5×5: $A_{[G-L=5]}^1$** , de acuerdo con la siguiente Tabla:

Tabla 64. Tabla de diseño experimental.

Variable	Niveles				
	1	2	3	4	5
T: Temperatura (°C)	240	265	290	315	340
G: Tipo de atmósfera	Vacio#1	N ₂	He	Ar	Vacio#2
S: [-S-O-H], ($\mu\text{mol}\times\text{m}^{-2}$)	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5
Z: Tiempo de reacción (h)	3	4	5	6	7

Una manera de determinar la eficiencia de la funcionalización fue medir los porcentajes de carbono (P_C) e hidrógeno (P_H). Los resultados se codificaron de acuerdo con la nomenclatura: (TGSZ) donde se designa a cada posición del vector enunciado el nivel correspondiente de cada variable. Por ejemplo, un experimento marcado (3133) quiere decir: T = 290°C; G = Vacío#1; S = 7,5 $\mu\text{mol}\times\text{m}^{-2}$; y, Z = 5 h. Los autores presentan sus resultados para dos **Cuadros Grecolatinos** realizados para dos agentes de funcionalización diferentes. En el primero, se trató del compuesto Octadecyl-(1)-dimetilsiloxi-cabosil y en el segundo de 5,8-dioxanonil-(1)dimetilsiloxi-cabosil. La Tabla abajo presenta los resultados:

Tabla 65. Resultados del estudio.

P _C	P _H	P _C	P _H	P _C	P _H	P _C	P _H	P _C	P _H
Octadecyl-(1)-dimethylsiloxy- cabosil (4A₁₈)									
11,61	230	12,00	2,20	11,49	2,19	12,01	2,19	11,04	2,09
(1111)	(2122)	(3133)	(4144)			(5155)			
11,70	2,17	12,17	2,24	12,50	2,33	11,78	2,27	11,77	2,21
(1223)	(2234)	(3245)	(4251)			(5212)			
11,80	2,21	11,97	2,22	12,38	2,29	11,73	2,14	12,09	2,20
(1335)	(2341)	(3352)	(4313)			(5324)			
12,00	2,19	12,17	2,24	11,51	2,09	11,65	2,12	12,06	2,17
(1442)	(2453)	(3414)	(4425)			(5431)			
12,38	2,20	12,32	2,16	11,70	2,13	11,71	2,12	11,70	2,28
(1554)	(2515)	(3521)	(4532)			(5543)			

5,8-Dioxanonyl-(1)-dimethylsiloxy- cabosil (4P₉)										
5,48	1,09	5,80	1,17	5,90	1,19	6,14	1,23	6,00	1,17	
(1111)		(2122)		(3133)		(4144)		(5155)		
5,65	1,13	5,79	1,16	6,14	1,21	5,95	1,19	5,29	1,42	
(1223)		(2234)		(3245)		(4251)		(5212)		
5,73	1,16	5,95	1,28	5,45	1,16	5,55	1,11	5,63	1,12	
(1335)		2341		3352		4313		5324		
5,65	1,14	6,02	1,33	5,44	1,10	6,07	1,23	5,87	1,19	
(1442)		2453		3114		4425		5431		
6,04	1,29	5,42	1,11	5,76	1,14	5,89	1,26	6,30	1,43	
(1554)		2515		3521		4532		5543		

Tomado de [88].

Haga un análisis de los resultados presentados de acuerdo con lo siguiente:

- Determine para cada **Cuadro Grecolatino** si la temperatura tiene un efecto significativo sobre los porcentajes de carbono e hidrógeno medidos.
 - Evalúe si el agente de funcionalización influye en los resultados usando los procedimientos presentados para diseños $A_{[B]}^1$; donde, las réplicas (TGSZ) designan los bloques del experimento. e.g., los resultados de P_C: 11,61% y 5,48% hacen parte del bloque (1111) en este análisis.
 - Halle los modelos estadísticos que describen los resultados de los experimentos realizados. Constate los supuestos de estos modelos.
2. Sinha y Seward [89] investigaron la hipótesis que el suministro de ciertos medicamentos en ratones de laboratorio modifica su capacidad de elección en pruebas donde los animales deben escoger entre ir a la derecha o a la izquierda en laberintos. Con este propósito, escogieron como variable respuesta de sus experimentos; diseñados como $A_{[G-L=4]}^1$, el porcentaje de alteración de la respuesta observada. La variable principal del experimento fue el tipo de medicamento. Los medicamentos usados fueron: GABA –Ácido gamma aminobutírico–, Metrazol y dos controles: una solución salina y ningún medicamento. Las pruebas de escogencia se hicieron en cuatro diferentes modalidades llamadas: 1, 2, 4 y 8. Los ratones se dividieron en cuatro grupos y esto se consideró como una segunda variable interferencia. Finalmente, los tratamientos se aplicaron en cuatro días diferentes; usando este parámetro como el último factor a bloquear. Los autores presentan la siguiente Tabla de resultados:

Tabla 66. Resultados del estudio.

Drugs	Percentage of response alternation				
	Forced trials				Mean
	1	2	4	8	
GABA	70	90	90	100	87,5
Saline	20	50	90	90	62,5
No Injection	40	50	70	80	60,0
Metrazol	50	40	40	40	42,5
Mean	45,0	57,5	72,5	77,5	63,1

Tomado de Sinha y Seward [89].

En su artículo, los autores no proveen códigos para las combinaciones de los factores bloqueados: grupos de ratones y días de los tratamientos.

Compare los modelos estadísticos derivados de este experimento cuando se codifican los resultados en tres modalidades diferentes de **Cuadro Grecolatino**. Recuerde que para un diseño experimental de este tipo hay cientos de arreglos posibles.

CAPÍTULO VIII

DISEÑOS DE EXPERIMENTOS CON MÚLTIPLES VARIABLES PRINCIPALES: FACTORIALES ($\prod_{i=1; j=1}^{n; r} \Psi_i^{k_j}$)

Los diseños discutidos en los **Capítulos VI** y **VII** involucran múltiples variables interferencia, pero solamente una variable principal. Sin embargo, lo más común en una investigación es la intervención de más de una variable principal. En consecuencia, se hace indispensable desarrollar **diseños estadísticos de experimentos factoriales**; los cuales manejan múltiples variables principales. Las variables seleccionadas para el diseño no necesariamente deben tener el mismo número de niveles; esta es una diferencia importante frente a los diseños de **Cuadro Latino**, **Grecolatino** e **Hipercuadros**. Los experimentos en los cuales se aplican los **Diseños Factoriales** se pueden representar con el siguiente diagrama de variables:

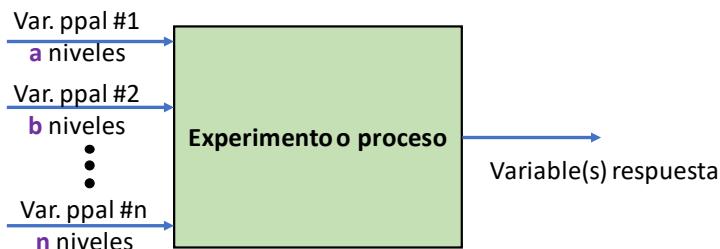


Figura 57. Diagrama de variables para diseños de múltiples variables principales con múltiples niveles.

Además de manejar **múltiples variables principales y niveles** para cada una de ellas, los **Diseños Factoriales** están particularmente concebidos para reflejar la existencia de **interacciones** entre las variables de entrada estudiadas. En consecuencia, un **Diseño Factorial** permite evaluar la pertinencia de los modelos lineales obtenidos para los diseños de un factor: $y_{ijkl---} = \mu + \text{efectos} + \xi_{ijkl---}$. De esta manera, estos diseños permiten obtener modelos no lineales del tipo: $y_{ijkl---} = \mu + \text{efectos} + \text{interacciones} + \xi_{ijkl---}$. Donde, el término **interacciones** representa un término del tipo: $(\tau \times \gamma)_{ijkl---}$. De acuerdo con Quinn y Keough [90], el término lineal en un modelo matemático se refiere a la combinación de sus parámetros; no a la forma matemática de estos. De esta manera, un modelo polinómico puede considerarse lineal mientras que no haya parámetros multiplicándose entre sí.

¿Cuál es el sentido físico de las interacciones?

Las interacciones entre variables principales son comunes. Un caso particularmente sencillo es la relación entre la temperatura, la presión, el volumen y el número de moles en un gas. Por ejemplo, para un gas monoatómico ideal: $PV = nRT$; que es un modelo no lineal. En general, una interacción refleja una interdependencia entre las variables de entrada a la hora de determinar la magnitud de su efecto sobre la respuesta del experimento. De esta manera, **la detección de la existencia de interacciones alerta sobre la existencia de fenómenos y variables subyacentes detrás de los resultados obtenidos**. Por ejemplo, para toda sustancia, se sabe que la temperatura, la presión y el volumen son variables macroscópicas medibles que reflejan el movimiento global de los electrones y átomos o moléculas que la componen y rodean.

¿Cuál es la importancia de las interacciones en el diseño de experimentos?

La presencia de interacciones entre las variables de entrada de un experimento invalida el uso de los modelos lineales tal como los hemos presentado hasta ahora. Por tanto, se debe tener muchísima prudencia en interpretar directamente los efectos individuales de las variables principales; también llamados: **efectos principales**. La razón para ello fue expuesta en el párrafo anterior y se refiere a la interrelación entre las variables que conlleva a que la combinación de niveles entre éstas sea preponderante sobre sus cambios individuales. Así, por ejemplo, si se decide estudiar el efecto de la temperatura y la presión sobre el volumen de un globo que contiene una cierta cantidad de gas ideal en su interior, se verá que cambiar la temperatura desde un valor hipotético T_1 a uno T_2 producirá un volumen diferente para una presión p_1 o p_2 para cada temperatura contemplada y viceversa. El esquema siguiente ilustra la situación:

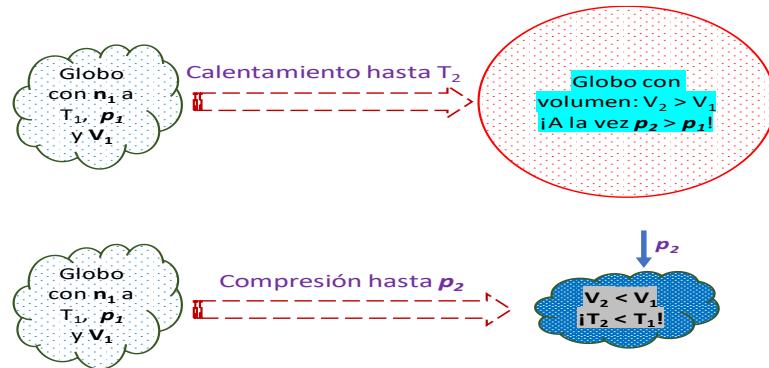


Figura 58. Representación esquemática de las interacciones que existen entre las variables de estado de una sustancia gaseosa.

¿Cómo se detecta la presencia de interacciones?

En capítulos anteriores se ha planteado que un gráfico de los residuales del modelo estadístico en función de los valores predichos por tal modelo; i.e., $\hat{e}_{ij} --- vs. \hat{y}_{ij} ---$ sirve para evaluar a priori la posible existencia de interacciones en un experimento multivariadas. Sin embargo, este método requiere una experiencia relativamente alta para definir la existencia de patrones gráficos que indiquen interacciones. Una alternativa más sencilla para detectar la presencia de interacciones consiste en realizar una gráfica cartesiana de dos dimensiones donde el eje de las ordenadas sea la variable respuesta del experimento, mientras que el eje de las abscisas corresponda a una de las variables principales del mismo. Paso seguido, se grafican curvas con los valores experimentales que correspondan a los niveles de una segunda variable de entrada estudiada. Si las curvas obtenidas presentan inflexiones o se cruzan, se presume la existencia de interacciones entre las dos variables de entrada representadas. En caso contrario; curvas paralelas, se descartan las interacciones.

Ejemplo: detección de interacciones en el experimento de cawse [82]

En el **Capítulo VII**, se analizaron los resultados de un experimento $A_{[L=5]}^1$ del cual se halló evidencia de la presencia de interacciones mediante un gráfico de residuales en función de los valores predichos por el modelo (pág. 152). Corroborar este resultado mediante una gráfica de la variable respuesta (TON) en función de las variables respuesta de los tipos de metal **M1** y **M2**.

Respuesta

De manera arbitraria, se escoge aquí representar la variable de entrada **M1**; cuyos niveles son: **Fe, Cu, Ni, Pb** y **Re** en el eje de las abscisas, mientras que se trazarán líneas para los niveles de la variable respuesta **M2; V, W, Ce, La** y **Sn**. De esta manera, la tabla de resultados reportada por el autor se puede mostrar así:

Tabla 67. Tabla de resultados adaptada para el ejemplo.

Líneas M2	v	W	Ce	La	Sn
Abscisa: M1	Ordenada: TON				
Fe	645	606	607	710	645
Cu	686	599	683	831	686
Ni	629	663	616	816	831
Pb	766	652	593	868	695
Re	991	982	873	1040	867

Con los datos organizados de la manera propuesta, se puede elaborar el siguiente gráfico:

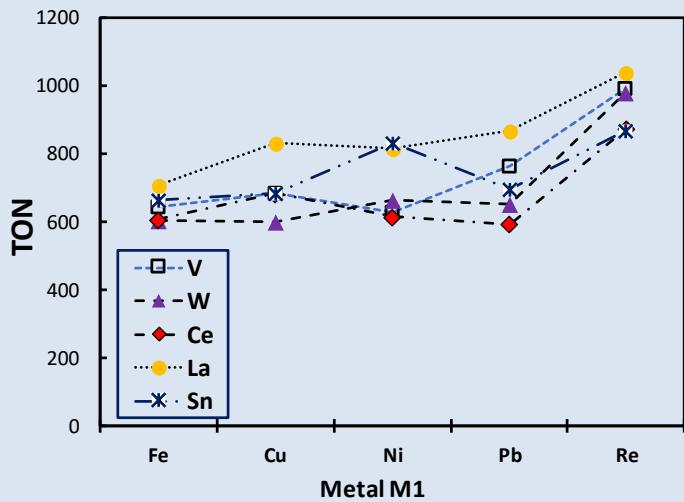


Figura 59. TON en función del tipo de metal m1 con líneas para cada metal m2.

Los cruces e inflexiones de las curvas representadas sugieren la presencia de interacciones entre las variables M1 y M2 del experimento. Debido a esto, los resultados del **ANOVA** aplicado al diseño $A_{[L=5]}^1$ postulado pueden llevar a conclusiones incorrectas sobre los efectos de las variables de entrada. Una comprobación similar se puede hacer para las combinaciones entre otras parejas de variables. Para el caso de los diseños: $A_{[B]}^1$, $A_{[L]}^1$, $A_{[G-L]}^1$ e **Hiper Cuadros**, existen métodos para tener en cuenta los efectos de interacciones en los modelos derivados de estos diseños bajo ciertas suposiciones y restricciones. El lector puede consultarlos en el excelente libro de Winer [91].

EJERCICIO

Corroborar la posible presencia de interacciones entre las variables implicadas en los diseños $A_{[B]}^1$, $A_{[L]}^1$ y $A_{[G-L]}^1$ presentados en los ejercicios de los **Capítulos VI (págs. 141-145)** y **VII págs. 158-160 y 166-168**.

DISEÑOS FACTORIALES ($\prod_{i=1; j=1}^{n; r} \Psi_i^{k_j}$)

Vista la necesidad de tener en cuenta la presencia de interacciones en los diseños de experimentos multivariados, se hace indispensable desarrollar una nueva clase de Diseños de Experimentos que las tenga en cuenta. A estos diseños se les llama **Diseños Factoriales**. En los **Diseños Factoriales Completos** se combinan todos los niveles de las variables principales en cada réplica del experimento. De este modo, se asegura que durante el experimento se recolecte información suficiente para luego usarla en la **estimación del efecto de las interacciones** entre las variables. Por defecto, se requerirá **más de una réplica** del **Diseño Factorial Completo** para evaluar este efecto. La restricción anterior se hace evidente en el cálculo de los grados de libertad del error aleatorio de los Diseños Factoriales Completos. La cuantificación del efecto de las interacciones se realiza con el **Análisis de Varianza**; el cual obedece los mismos principios ya enunciados para los diseños de una variable principal presentados en los capítulos anteriores.

Nota: En este libro, se usa la notación $\prod_{i=1; j=1}^{n; r} \Psi_i^{k_j}$ para designar los Diseños Factoriales.

Donde, Ψ_i es un símbolo general que encierra los niveles de las variables principales del diseño con $i = 1, 2, \dots, n$ indicando el número de niveles; k_j representa las variables del diseño con $j = 1, 2, \dots, r$. Como ejemplo, un diseño que comprenda tres variables principales: A, B y C, la primera con dos niveles, la segunda con tres y la última con cuatro, se denominará:

$\prod_{i=1; j=1}^{n; r} \Psi_i^{k_j} = 2^1 \times 3^1 \times 4^1 = 2 \times 3 \times 4$. Por otro lado, si A y B tienen dos niveles y C cuatro, esto

se representa como: $\prod_{i=1; j=1}^{n; r} \Psi_i^{k_j} = 2^1 \times 2^1 \times 4^1 = 2^2 \times 4$. Esta notación da el número total de una

réplica del experimento. Así, para este último ejemplo, una réplica consta de diecisésis (16) pruebas

Un Diseño Factorial puede, en principio, pero no en la práctica, incluir un número infinito de variables principales cualitativas y/o cuantitativas. De la misma manera, el **ANOVA** puede adaptarse para incluir el efecto de todas las variables que se incluyan en el diseño más el efecto de todas las interacciones posibles entre éstas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, en los **Diseños Factoriales Completos**, el número de experimentos por réplica aumenta en proporción directa al número de niveles de las variables principales consideradas. Así, para un Diseño de tres factores: A, B y C, con dos niveles para A, tres para B y cuatro para C, i.e.,

$[A^2 B^3 C^4]$, cada réplica del experimento comprende: $2 \times 3 \times 4 = 24$ ensayos. Lo anterior constituye, de hecho, la mayor desventaja práctica de los **Factoriales Completos**.

Para simplificar la presentación de los procedimientos que se desarrollan para llevar a cabo los **Análisis de Varianza** de los diseños factoriales, se estudiarán primero los diseños de dos factores, seguido de los de tres factores y finalmente se comentará el diseño Factorial General. Los casos particulares del diseño factorial 2^k serán analizados en el **Capítulo IX**.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DE DOS FACTORES USANDO ANOVA

En general, los pasos para el **ANOVA** de un **Diseño Factorial** son los mismos que para los diseños de una variable principal, éstos son:

1. El modelo estadístico de un diseño factorial de dos factores es una adaptación de los modelos lineales de los diseños de una variable principal, ya discutidos, e incluye el término de las interacciones entre las variables principales. Así, $y_{ijk} = \mu + \tau_i + \gamma_j + (\tau\gamma)_{ij} + \xi_{ijk}$. En el modelo, i y j designan los niveles de las variables principales; i.e., $i = 1, 2, \dots, a$ y $j = 1, 2, \dots, b$; mientras que k designa el número de réplicas efectuadas para el experimento; i.e., $k = 1, 2, \dots, n$. Por otro lado, y_{ijk} es el valor de la variable respuesta en cada ensayo experimental, μ es la media poblacional del experimento, τ_i , γ_j y $(\tau\gamma)_{ij}$ son los efectos de las variables principales, **A** y **B**, y de la interacción entre estas variables, **AB**. Finalmente, ξ_{ijk} es el error aleatorio.
2. En un **Diseño Factorial**, se postulan hipótesis sobre el efecto de cada una de las variables principales y de su interacción. De esta manera, para el diseño de dos factores se tienen **tres grupos de hipótesis** sobre el modelo:

- (i) Efecto de la variable A:

Hipótesis nula: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$; i.e., los cambios en los niveles de A no tienen efecto sobre la variable respuesta.

Hipótesis alternativa: $H_1: \tau_i \neq 0$, para algún i ; i.e., por lo menos un cambio en los niveles de A tiene efecto sobre la variable respuesta.

- (ii) Efecto de la variable B: $H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_b = 0$; $H_1: \gamma_j \neq 0$, para algún j .

(iii) Efecto de la interacción entre A y B: $H_0: (\tau\gamma)_{ij} = 0$, para toda combinación i, j .
 $H_1: (\tau\gamma)_{ij} \neq 0$, para alguna combinación i, j . Es posible probar estadísticamente todas

estas hipótesis puesto que en los Diseños Factoriales Completos no existe una restricción de aleatorización como la que tienen los diseños de una variable.

- La **tabla de contingencia** se realiza de acuerdo con:

Tabla 68. Tabla de contingencia para un diseño factorial de dos variables principales.

Niveles de la variable principal A, <i>i</i> = 1, 2, ..., <i>a</i>	Valores de la variable respuesta				ΣA	Prom. A		
	Niveles de la variable principal B; <i>j</i> = 1, 2, ..., <i>b</i>							
	1	2	...	<i>b</i>				
1	$y_{111}; y_{112}; \dots;$ y_{11n}	$y_{121}; y_{122}; \dots;$ y_{12n}	•	$y_{1b1}; y_{1b2}; \dots;$ y_{1bn}	$y_{1..}$	$\bar{y}_{1..}$		
2	$y_{211}; y_{212}; \dots;$ y_{21n}	$y_{221}; y_{222}; \dots;$ y_{22n}	•	$y_{2b1}; y_{2b2}; \dots;$ y_{2bn}	$y_{2..}$	$\bar{y}_{2..}$		
•	•	•	•	•	•	•		
•	•	•	•	•	•	•		
<i>a</i>	$y_{a11}; y_{a12}; \dots;$ y_{a1n}	$y_{a21}; y_{a22}; \dots;$ y_{a2n}	...	$y_{ab1}; y_{ab2}; \dots;$ y_{abn}	$y_{a..}$	$\bar{y}_{a..}$		
ΣB	$y_{.1..}$	$y_{.2..}$...	$y_{.b..}$				
Prom. B	$\bar{y}_{.1..}$	$\bar{y}_{.2..}$...	$\bar{y}_{.b..}$				
ΣRéplicas*	$y_{11..}$	$y_{12..}$...	$y_{ab..}$				
Prom. Réplicas**	$\bar{y}_{11..}$	$\bar{y}_{12..}$...	$\bar{y}_{ab..}$				
	Totales				$y_{...}$	$\bar{y}_{...}$		

*,**Notar que para las réplicas se hace una sumatoria por cada casilla. Por tanto, surgen: *a*×*b* sumas de réplicas.

Las ecuaciones correspondientes a las sumas mostradas son:

$$y_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}; y_{.j..} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk}; y_{ij..} = \sum_{k=1}^n y_{ijk}; y_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}; \bar{y}_{i..} = y_{i..}/a$$

$$\bar{y}_{.j..} = y_{.j..}/b; \bar{y}_{ij..} = y_{ij..}/n; \bar{y}_{...} = y_{...}/N.$$

- El factor de variación es: $FV = \frac{y_{...}^2}{a \times b \times n} - \frac{y_{...}^2}{N}$

- Las propiedades de la varianza se siguen cumpliendo para el modelo formulado. Por tanto:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_{\text{Error}}.$$

Las siguientes ecuaciones se emplean para calcular las sumas de cuadrados. El lector puede constatar que estas ecuaciones guardan un gran parecido a las empleadas para los Cuadros Latinos (de hecho, son equivalentes a las de un **Cuadro Latino Replicado** -ver [91]-):

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - FV; SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{i..}^2 - FV; SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{.j..}^2 - FV. \text{ Para la}$$

suma de cuadrados de las interacciones, SS_{AB} , se puede razonar que esta corresponde a la

diferencia entre la contribución de las réplicas del experimento (SS_{Rep}) y las sumas de cuadrados de las variables principales. SS_{Rep} se calcula con una ecuación de naturaleza igual a las de SS_A y SS_B : $SS_{Rep} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij\bullet}^2 - FV$. Visto de otro modo, esta suma de

cuadrados tiene en cuenta el aporte de las sumas asociadas a las réplicas de cada una de las casillas de la Tabla de Contingencia. Con base en lo anunciado antes, se tiene que: $SS_{AB} = SS_{Rep} - SS_A - SS_B$. Esta ecuación enfatiza el hecho que los planteamientos realizados hasta este punto permiten la evaluación de interacciones en los Diseños Experimentales solamente en los casos donde se lleve a cabo más de una réplica del conjunto de experimentos que lo componen. Finalmente, SS_{Error} se calcula por diferencia: $SS_{Error} = SS_T - SS_{Rep}$

6. Los grados de libertad siguen el mismo principio aditivo que las sumas de cuadrados. $v_T = v_A + v_B + v_{AB} + v_{Error}$.
Donde, $v_T = abn - 1$; $v_A = a - 1$; $v_B = b - 1$; $v_{AB} = (a - 1)(b - 1)$. Se puede demostrar que: $v_{Error} = ab(n - 1)$. La expresión para los grados de libertad del error muestra nuevamente que, en los **Diseños Factoriales Completos**, el análisis de los resultados vía **ANOVA** requiere $n \geq 2$.
7. El cálculo los promedios de las sumas de cuadrados: MS_A , MS_B , MS_{AB} y MS_{Error} se efectúa de la manera acostumbrada: $MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$; $MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$; $MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$; y, $MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{ab(n-1)}$
8. Se calculan **tres estadísticos F**; uno para la variable A; $F_{v_A, v_{Error}}^A$, otro para B; $F_{v_B, v_{Error}}^B$, y otro para la interacción AB; $F_{v_{AB}, v_{Error}}^{AB}$.
9. Calcular los **valores-p** asociados con los estadísticos $F_{v_A, v_{Error}}^A$, $F_{v_B, v_{Error}}^B$ y $F_{v_{AB}, v_{Error}}^{AB}$ o fijar un valor para el **error tipo I** y con él calcular los valores $F_{Crit-}^A = F_{\alpha, v_A, v_{Error}}^A$; $F_{Crit-}^B = F_{\alpha, v_B, v_{Error}}^B$; y, $F_{Crit-}^{AB} = F_{\alpha, v_{AB}, v_{Error}}^{AB}$.
10. Concluir sobre las hipótesis postuladas para las variables principales y las interacciones entre éstas y escribir el modelo estadístico de acuerdo con las conclusiones respectivas.
11. Comprobar los supuestos del modelo mediante la elaboración de gráficos basados en los residuales: z_k vs. \hat{e}_{ijk} (**supuesto de normalidad**), \hat{e}_{ijk} vs. Orden de ejecución de los

experimentos (**supuesto de independencia**), \hat{e}_{ijk} vs. $\bar{y}_{i..}$, \hat{e}_{ijk} vs. $\bar{y}_{..j..}$ y \hat{e}_{ijk} vs. $\bar{y}_{ij..}$ (**supuesto de varianza constante**). Por último, aunque en estos diseños ya se evalúa el posible efecto de interacciones, es bueno graficar y analizar \hat{e}_{ijk} vs. \hat{y}_{ijk} para verificar tendencias generales de los residuales respecto al modelo; tales como, por ejemplo, la variabilidad de los residuales a medida que aumentan o disminuyen los valores predichos por el modelo. Como es habitual, para calcular los residuales es necesario estimar los parámetros del modelo. Para el diseño $\tilde{A}^a \tilde{B}^b$, se demuestra [68] que:

$$\hat{\mu} = \bar{y}_{...} ; \quad \hat{\tau}_i = \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...} ; \quad \gamma_j = \bar{y}_{..j..} - \bar{y}_{...} ; \quad (\hat{\tau}\hat{\gamma})_{ij} = \bar{y}_{ij..} + \bar{y}_{...} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{..j..} .$$

Reemplazando en el modelo se concluye que: $\hat{y}_{ijk} = \bar{y}_{ij..}$. Este último resultado es interesante porque manifiesta que las predicciones del modelo corresponden a los promedios de cada casilla de la Tabla de Contingencia. De este modo, el aumento en el número de réplicas tenderá a mejorar las predicciones del modelo por tratarse de los promedios de cada experimento realizado.

En lo que sigue, se ilustra el procedimiento arriba indicado con dos ejemplos. El primero tiene como propósito responder la pregunta: **¿qué sucede cuando se hace una sola réplica de un diseño factorial completo?** El segundo corresponde a un caso de estudio como los presentados en capítulos anteriores.

Ejemplo conceptual: ANOVA para un diseño factorial completo de una réplica

Para ilustrar lo que sucede con el ANOVA de un Diseño Factorial Completo de una sola réplica, se tomará como base el experimento $A_{[L=5]}^1$ de Casew [82] -págs. 152 – 158. Para este caso, se asumirá que el experimento ejecutado corresponde a un **Diseño Factorial Completo** de cinco niveles para cada variable principal: 5^2 . Se asumirá además que los tipos de metales; M1 y M2, son las dos únicas variables del experimento y ambas son principales. Con estos supuestos, los resultados del experimento se pueden resumir en la Tabla siguiente:

Tabla 69. Tabla de resultados.

M ₁	M ₂				
	V	W	Ce	La	Sn
Fe	645	606	607	710	665
Cu	686	599	683	831	686
Ni	629	663	616	816	831
Pb	766	652	593	868	695
Re	991	982	873	1040	867

Para el propósito del ejemplo, no es necesario desarrollar los once pasos de la metodología mostrada en una sección anterior. En su lugar, nos limitaremos al planteamiento de la Tabla de Contingencia y al cálculo de las sumas de cuadrados para el experimento; pasos tres (3), cuatro (4) y cinco (5). La Tabla de contingencia se encuentra abajo. El factor de variación es el mismo reportado en el ejemplo original: **13'838400**. De la misma manera, la suma total de cuadrados también es la misma: **429542**. Por su parte, las sumas de cuadrados para M1 y M2 son: $SS_{M1} = \frac{1}{an} \sum_{i=1}^a y_{i\bullet\bullet}^2 - FV$ y $SS_{M2} = \frac{1}{bn} \sum_{j=1}^b y_{\bullet j\bullet}^2 - FV$, pero, como en este caso: **a = b = 5** y **n = 1**, estas sumas también resultan en los mismos valores reportados antes: 281604,8 y 93247,6, respectivamente. De otro lado, la suma de cuadrados de las réplicas es: $SS_{R\acute{e}p-} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij\bullet}^2 - FV$. Se puede observar que los valores $y_{ij\bullet}$, son: $y_{11\bullet} = 645$; $y_{12\bullet} = 606$; ...; $y_{55\bullet} = 867$, i.e., son los mismos valores de la única réplica del experimento. Además, recordando que **n = 1**. Por lo tanto, $SS_{R\acute{e}p-} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij\bullet}^2 - FV = SS_T$. En consecuencia, al reemplazar en la expresión general: $SS_{Error} = SS_T - SS_{R\acute{e}p-} = SS_T - SS_T = 0$.

Tabla 70. Tabla de contingencia.

M ₁	M ₂					Suma M ₁	Prom. M ₁
	V	W	Ce	La	Sn		
Fe	645	606	607	710	665	3233	646,6
Cu	686	599	683	831	686	3485	697,0
Ni	629	663	616	816	831	3555	711,0
Pb	766	652	593	868	695	3574	714,8
Re	991	982	873	1040	867	4753	950,6
Suma M₂	3717	3502	3372	4265	3744		
Prom. M₂	743,4	700,4	674,4	853,0	748,8		
	645	606	607	710	665		
	686	599	683	831	686		
Sumas réplic	629	663	616	816	831		
	766	652	593	868	695		
	991	982	873	1040	867		

	645	606	607	710	665		
	686	599	683	831	686		
Prom. répli-	629	663	616	816	831		
	766	652	593	868	695		
	991	982	873	1040	867	Suma	Promedio
	Totales					18600	744,0

El resultado obtenido para SS_{Error} ilustra el hecho que el método convencional de análisis de varianza no conduce a resultados de interés en Diseños Factoriales Completos de una réplica. Para hacerlo, se debe o combinar el desarrollo matemático del ANOVA con una expresión que estime el aporte de las interacciones o eliminar este término del modelo matemático. En esta última instancia se tendrá un modelo igual al ya planteado para los diseños $A_{[B]}^1$. Mientras tanto, en el **Capítulo X** se discutirá el **método de no aditividad de Tukey** [92][68] que provee una alternativa para estos casos.

Luego del ejemplo conceptual anterior, se ilustra a continuación el análisis completo de un **Diseño Factorial de dos Factores**.

Ejemplo: análisis de un diseño factorial completo de dos factores

La fabricación de prototipos es parte fundamental de la industria aeronáutica. Los prototipos sirven para evaluar el comportamiento de las piezas que componen las aeronaves. Un prototipo se puede fabricar mediante diversas técnicas; una de ellas es el modelado por deposición fundida (Fused deposition modeling -FDM-). Básicamente, el FDM consiste en realizar la fundición, extrusión y deposición de un polímero termoplástico sobre un molde impreso. Las características fisicoquímicas de las piezas obtenidas dependen de varios factores involucrados en el proceso. Entre estos factores, Ravi et al. [93] determinaron que la temperatura de la boquilla de la extrusora (**T°**) y la distancia entre ésta y el molde (**Nozzle-bed distance: NBD**) tienen un impacto importante sobre el ancho de los puntales (**Strut width: SW**) de los prototipos fabricados. En consecuencia, los autores investigaron el efecto de estos factores y de su interacción sobre el SW mediante la realización de un diseño factorial 3^2 replicado tres veces; i.e., **N = 27** ensayos. Para la temperatura, se escogieron: 180, 200 y 220°C, mientras que para NBD se trabajó con valores de 0,2; 0,3; y, 0,4 mm. La Tabla que se

presenta a continuación se deriva de los gráficos de resultados presentados por los autores. Para ello, se usó el **software**: PlotDigitizer_2.6.8_Windows.

Tabla 71. Tabla de resultados.

	T(°C)	NBD(mm)	SW(μm)	T(°C)	NBD(mm)	SW(μm)	T(°C)	NBD(mm)	SW(μm)
			879,6			859,1			990,5
	0,20		844,5		0,20	810,2		0,20	922,6
			835,8			778,1			911,7
			627,7			695,6			661,3
180	0,30	604,4	200	0,30	695,6	651,1	220	0,30	654,7
		608,0				536,5			632,8
			521,2			526,3			570,1
	0,40	502,2		0,40	526,3	500,7		0,40	556,2
		530,7							514,8

Realizar un análisis estadístico de estos resultados. Además, comparar los resultados que resulten de hacer un **ANOVA** de solamente dos réplicas del experimento contra el **ANOVA** de las tres réplicas de la Tabla.

Respuesta

Como siempre, se recomienda inspeccionar los datos mediante la realización de gráficas que relacionen las variables de entrada con la variable respuesta. En primer lugar, se pueden hacer diagramas de caja y bigote para **SW** en función de **T** y de **NBD**. Seguidamente, se pueden hacer gráficos de interacciones.

Los diagramas de cajas y bigotes (usando el complemento de **Excel: Real Statistics** - disponible en: <http://www.real-statistics.com/free-download/real-statistics-resource-pack/>) [94] para los datos de Ravi et al. [93] son:

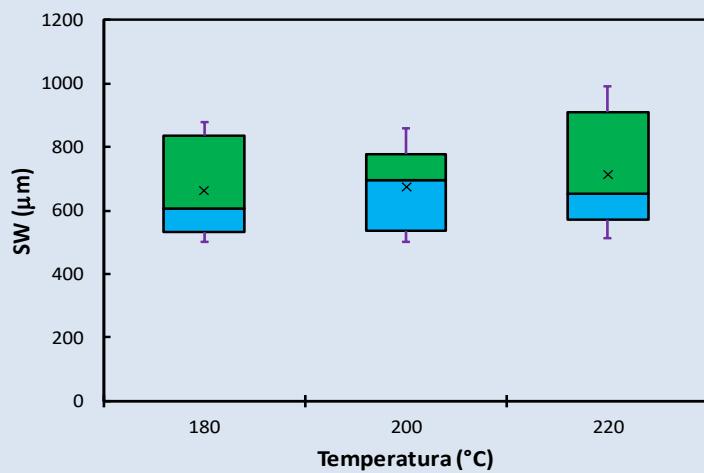


Figura 60. Diagramas de cajas y bigotes para los resultados del experimento en función de los niveles de la temperatura.

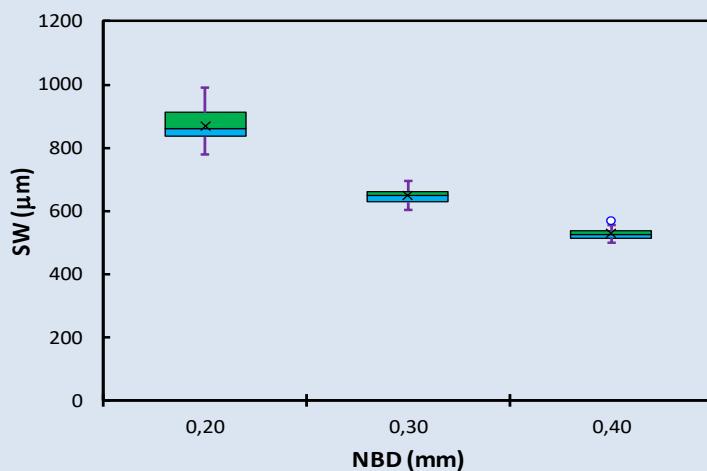


Figura 61. Diagramas de cajas y bigotes para los resultados del experimento en función de los niveles de la variable NBD.

Los diagramas obtenidos sugieren que: (i) La temperatura no ejerce una influencia sobre la variable respuesta; (ii) NBD cambia significativamente el ancho de los diagramas.

Los cambios en la variable respuesta tienen una mayor variabilidad dentro de los niveles de temperatura estudiados en comparación con los resultados en función de la distancia entre la boquilla y el molde ya que los diagramas de caja y bigote obtenidos para la temperatura son mucho más anchos que los de los últimos; (iv) se encontró un dato atípico para el grupo de datos referidos a $NBD = 0,40$. Sin embargo, dada la baja anchura de los diagramas para esta variable, se presume que esto puede no ser relevante para el análisis.

Por otro lado, la gráfica de interacciones; elaborada con base en los promedios de SW para cada nivel de las variables del experimento y en donde las barras de error se refieren a la desviación estándar de los promedios calculados, resulta en:

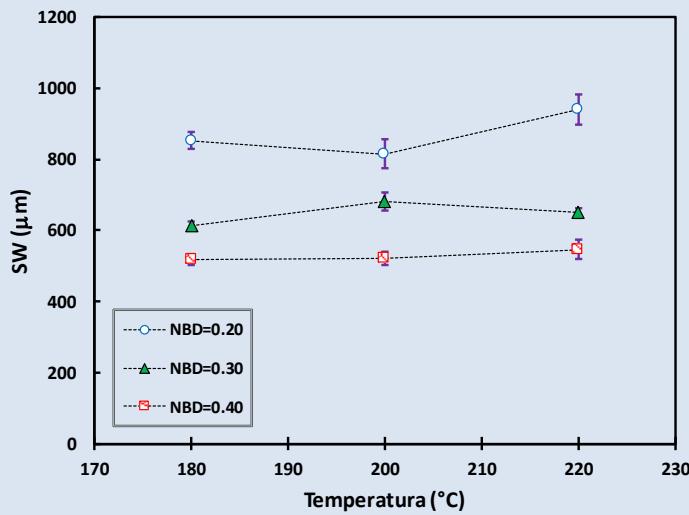


Figura 62. Gráfico de interacciones $NBD \times T$ para el experimento.

Las inflexiones en las curvas realizadas sugieren que podrían existir interacciones entre las dos variables principales. Nuevamente, los resultados muestran que el aumento de la variable NBD disminuye SW.

En adición a los análisis anteriores, es conveniente realizar un ANOVA que; además de aportar una base cuantitativa a las tendencias observadas, sirva para establecer un modelo estadístico de los resultados del experimento. Se seguirán los pasos de las págs. 174-177, así:

1. El modelo para este experimento es: $SW_{ijk} = \mu + \tau_i^{T^\circ} + \gamma_j^{NBD} + (\tau^{T^\circ} \times \gamma^{NBD})_{ij} + \xi_{ijk}$. Donde, $i = j = k = 1, 2, 3$; $\tau_i^{T^\circ}$, γ_j^{NBD} , $(\tau^{T^\circ} \times \gamma^{NBD})_{ij}$ y ξ_{ijk} son los efectos de los cambios de nivel en la temperatura y en la distancia entre la boquilla y el molde, el efecto de las interacciones entre las variables principales y el error aleatorio, respectivamente.
2. Las hipótesis por probar para este modelo son:

$H_0: \tau_{180^\circ C}^{T^\circ} = \tau_{200^\circ C}^{T^\circ} = \tau_{220^\circ C}^{T^\circ} = 0$; $H_1: \tau_i^{T^\circ} \neq 0$, para alguna de las tres temperaturas estudiadas;

$H_0: \gamma_{0,20mm}^{NBD} = \gamma_{0,30mm}^{NBD} = \gamma_{0,40mm}^{NBD} = 0$; $H_1: \gamma_j^{NBD} \neq 0$, para alguna de las tres distancias entre la boquilla y el molde; y, $H_0: (\tau^{T^\circ} \times \gamma^{NBD})_{ij} = 0$; $H_1: (\tau^{T^\circ} \times \gamma^{NBD})_{ij} \neq 0$ para alguna de las combinaciones entre la temperatura y la distancia boquilla molde utilizadas.

3. Tabla de contingencia:

Tabla 72. Tabla de contingencia.

T($^{\circ}$ C)	SW(μ m)			ΣT	Prom. T						
	0,20	0,30	0,40								
180	879,6	844,5	835,8	627,7	604,4	608,0	521,2	502,2	530,7	5954,0	661,6
200	859,1	810,2	778,1	695,6	695,6	651,1	536,5	526,3	500,7	6053,3	672,6
220	990,5	922,6	911,7	661,3	654,7	632,8	570,1	556,2	514,8	6414,8	712,8
ΣNBD	7832,1		5831,4		4758,6						
Prom. NBD	870,2		647,9		528,7						
\sum Réplicas	2559,9		1840,1		1554,0						
	2447,4		2042,3		1563,0						
	2824,8		1948,9		1641,1						
Prom. Réplicas	853,3		613,4		518,0						
	815,8		680,8		521,2						
	941,6		649,6		547,0						
			Totales							Sumas	Promedios
										18422,1	682,3

Las sumas y promedios se calcularon de acuerdo con las ecuaciones de la página 175. e.g., para las réplicas: $y_{11\bullet} = 879,6 + 844,5 + 835,8$; $y_{12\bullet} = 859,1 + 810,2 + 778,1$

4. Factor de variación: $FV = \frac{184221^2}{3 \times 3 \times 3} \approx 12'569,397,9$.

5. Sumas de cuadrados:

$$SS_T = (879,6^2 + \dots) - FV \approx 587013,9;$$

$$SS_{T^\circ} = \frac{1}{3 \times 3} (5954,0^2 + 6053,3^2 + 6414,8^2) - FV \approx 13069,3;$$

$$SS_{NBD} = \frac{1}{3 \times 3} (7832,1^2 + 5831,4^2 + 4758,6^2) - FV \approx 540753,1;$$

$$SS_{Rep-} = \frac{1}{3} (2559,9^2 + 1840,1^2 + 1554,0^2 + 2447,4^2 + 2042,3^2 + 1563,5^2 + \dots) - FV \approx 574128,4;$$

$$SS_{T^\circ \times NBD} = SS_{Rep-} - SS_{T^\circ} - SS_{NBD} \approx 574128,4 - 13069,3 - 540753,1 \approx 20306,0;$$

$$SS_{Error} = SS_T - SS_{Rep-} \approx 587013,9 - 574128,4 \approx 12885,6.$$

6. Grados de libertad:

$$v_T = 3 \times 3 \times 3 - 1 = 26; v_{T^\circ} = v_{NBD} = 2; v_{T^\circ \times NBD} = 2 \times 2 = 4; v_{Error} = 26 - 2 - 2 - 4 = 18.$$

7. Promedios de las sumas de cuadrados:

$$MS_{T^\circ} = \frac{13069,3}{2} \approx 6534,6; MS_{NBD} = \frac{5407531}{2} \approx 2703766;$$

$$MS_{T^\circ \times NBD} = \frac{20306,0}{4} \approx 5076,5;$$

$$MS_{Error} = \frac{12885,6}{18} \approx 715,9.$$

8. Estadísticos F:

$$F_{v_{T^\circ}, v_{Error}}^{T^\circ} = \frac{MS_{T^\circ}}{MS_{Error}} \approx 9,13; F_{v_{NBD}, v_{Error}}^{NBD} = \frac{MS_{NBD}}{MS_{Error}} \approx 377,69; F_{v_{T^\circ \times NBD}, v_{Error}}^{T^\circ \times NBD} = \frac{MS_{T^\circ \times NBD}}{MS_{Error}} \approx 7,09$$

9. Valores-p:

$$\text{valor - } p(F_{2,18}^{T^\circ} \approx 9,13) \approx 1,83 \times 10^{-3}; \text{valor - } p(F_{2,18}^{NBD} \approx 377,69) \approx 2,00 \times 10^{-15}; \\ \text{valor - } p(F_{2,18}^{T^\circ \times NBD} \approx 7,09) \approx 1,30 \times 10^{-3}.$$

Estos valores indican que se tiene evidencia suficiente para rechazar las tres hipótesis nulas del modelo estadístico. En consecuencia, la temperatura y la distancia entre la boquilla y el molde y su interacción tienen un efecto significativo el espesor de los puntales de los prototipos. Es costumbre poner los resultados de un ANOVA mediante una Tabla como la mostrada a continuación:

Tabla ANOVA típica para SW:

Tabla 73. Tabla ANOVA para los resultados del estudio.

Factor	SS	v	MS	F	Valor-p	Sign. ($\alpha=0,05$)
T°	13069,3	2	6534,6	9,13	1,83E-03	Sí
NBD	540753,1	2	270376,6	377,69	2,00E-15	Sí
TxNBD	20306,0	4	5076,5	7,09	1,30E-03	Sí
Réplicas	574128,4	---	---			
Error	12885,6	18	715,9			
Total	587013,9	26				

*Significancia estadística al comparar con el Error tipo señalado.

A pesar de que los resultados del ANOVA y las gráficas realizadas para los datos experimentales coinciden en evidenciar la existencia de interacciones entre las variables principales del experimento realizado, es importante discutir la interpretación estadística de estas interacciones. En este sentido, Loftus [95] describió la existencia de dos tipos principales de interacciones entre variables; propiamente, **interacciones interpretables e interacciones no interpretables**. Al primer grupo pertenecen aquellas **interacciones cuyo gráfico de interacciones resulta en dos curvas que se intersecan**. Estas interacciones son inherentes

a una interrelación no lineal entre las variables que intervienen en el fenómeno estudiado. En cuanto a las **interacciones no interpretables**, estas evidencian **curvas** que no se intersecan pero **que presentan inflexiones o pendientes distintas**. Se han publicado interesantes análisis al respecto de las **interacciones no interpretables** [95][96][97][98][99]. Las principales conclusiones al respecto de la detección de éstas son:

- (i) la posible existencia de relaciones cuadráticas (o de otro orden) entre alguna(s) de la(s) variables principales del experimento y la variable respuesta. En este sentido, cabe recordar que el modelo estadístico del ANOVA aquí mostrado presenta una relación lineal de orden uno entre las variables principales y la variable respuesta.
- (ii) La influencia de otras variables no tomadas en cuenta en la planeación del experimento; i.e., variables utilizadas con valores fijos. Cuando hay **interacciones no interpretables los resultados del ANOVA resultan ambiguos** y se aconseja reevaluar con detalle la planeación experimental en su conjunto y prestar una mayor atención al conocimiento teórico del fenómeno o proceso estudiado junto con el contexto de los experimentos realizados.

Para el ejemplo aquí presentado, vale la pena mencionar que las gráficas de interacciones muestran que estas son del tipo **no interpretables (!)**. Una lectura del manuscrito de Ravi et al [93] permite saber que los autores decidieron estudiar únicamente la influencia de la temperatura de la boquilla y la distancia entre la boquilla y el molde sobre el ancho de los puntales, fijando como constantes variables como: la temperatura de extrusión y el diámetro de la boquilla; las cuales, los mismos autores reportan que antes se había determinado que eran importantes para el proceso. De esta manera, se puede plantear la hipótesis de que las **interacciones no interpretables** del experimento estén asociadas a las variables no estudiadas. Por otro lado, el hecho que se presenten este tipo de interacciones en los Diseños Factoriales no implica necesariamente la violación de los supuestos del modelo estadístico respectivo. A continuación, se presentan gráficos de los residuales para los supuestos de normalidad y varianza constante del caso aquí en discusión.

Recordando que cuando los efectos de las variables principales y de las interacciones son significativas, las predicciones del modelo estadístico del diseño factorial de dos factores están

dadas por: $\hat{y}_{ijk} = \bar{y}_{ij\bullet}$; i.e., los promedios de las réplicas de cada celda del experimento, se puede elaborar la siguiente tabla de residuales que incluye los valores \hat{y}_{ijk} :

Tabla 74. Tabla de residuales.

\hat{y}_{ijk}	853,3	853,3	853,3	613,4	613,4	613,4	518,0	518,0	518,0
	815,8	815,8	815,8	680,8	680,8	680,8	521,2	521,2	521,2
	941,6	941,6	941,6	649,6	649,6	649,6	547,0	547,0	547,0
\hat{e}_{ijk}	26,3	-8,8	-17,5	14,3	-9,0	-5,4	3,2	-15,8	12,7
	43,3	-5,6	-37,7	14,8	14,8	-29,7	15,3	5,1	-20,4
	48,9	-19,0	-29,9	11,7	5,1	-16,8	23,0	9,2	-32,2

Con los residuales, se elabora el gráfico de normalidad respectivo (ver página siguiente) que no muestra una desviación del supuesto de normalidad. Sin embargo, sí se evidencia la presencia de un dato atípico ($\hat{e}_{ijk} \approx -37,7$); el cual corresponde al atípico encontrado en el diagrama de caja y bigotes de **NBD** vs. **SW** (página 180). En una gráfica de normalidad, un dato atípico se aquel que más se aleja de la recta de ajuste. Típicamente, se encuentran en los extremos del gráfico. Como se dijo antes, aunque el dato sea atípico, su impacto en los análisis efectuados no es considerable y por ello no se omite, pero tampoco se debe considerar irrelevante.

Los gráficos de los supuestos del modelo; normalidad y varianza constante para cada factor, son:

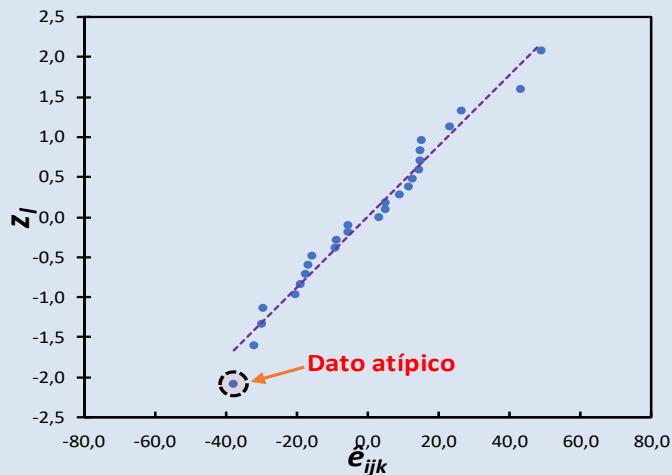


Figura 63. Gráfico de normalidad.

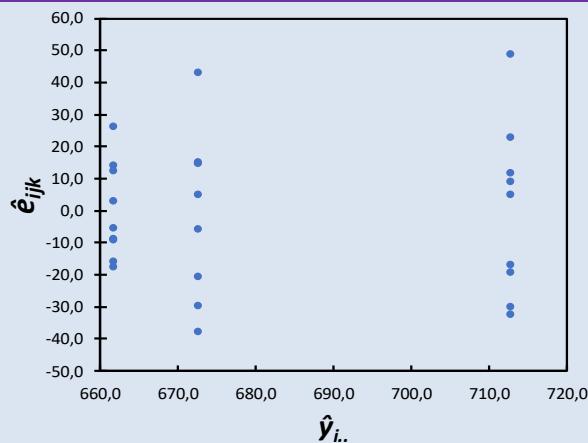


Figura 64a. Gráfico de varianza constante para los niveles de temperatura.

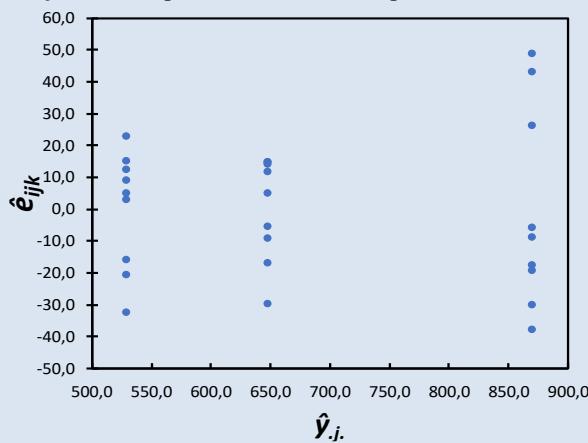


Figura 64b. Gráfico de varianza constante para los niveles de NBD.

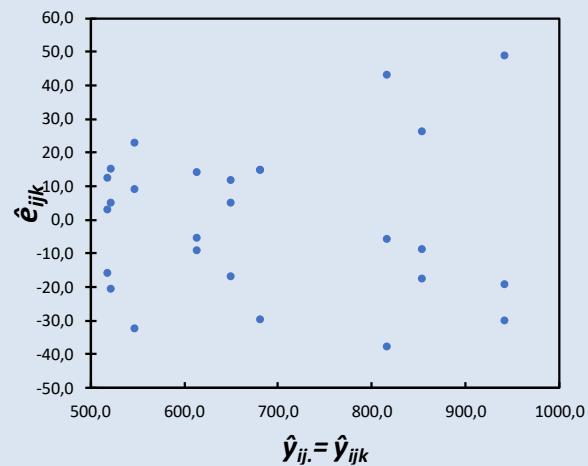


Figura 64c. Gráfico de varianza constante para los valores predichos por el modelo ANOVA.

Los gráficos obtenidos evidencian una cierta tendencia al aumento en la dispersión de los residuales a medida que se incremente la temperatura de la boquilla. Ello refuerza la hipótesis de la interferencia de alguna variable no tenida en cuenta por los autores de la investigación.

Finalmente, se realiza un ***ANOVA*** reduciendo artificialmente el número de réplicas del experimento a dos para estudiar la sensibilidad de esta prueba estadística frente al número de réplicas. En particular, se eliminaron los datos de la tercera réplica. La Tabla respectiva es

Tabla 75. Tabla *ANOVA* para el caso en el que se considere que el experimento tuvo dos réplicas.

Factor	SS	v	MS	F	Valor-p	Sign. ($\alpha=0,05$)
Tº	11992,5	1	11992,5	35,45	3,52E-05	Sí
NBD	376842,1	1	376842,1	1113,85	9,56E-15	Sí
TxNBD	13402,7	1	13402,7	39,62	1,97E-05	Sí
Réplicas	402237,3	---	---			
Error	4736,5	14	338,3			
Total	406973,8	17				

Como se ve en la Tabla, el ***ANOVA*** es sensible frente al número de réplicas del experimento. Específicamente, con las dos réplicas seleccionadas se obtienen valores-p menores que los encontrados en el experimento original. Esto se debe a la reducción significativa de los grados de libertad del error. Sin embargo, puede notarse que el efecto con el valor-p mayor sigue correspondiendo a la variable NBD, mientras que el que tiene el **valor-p menor** sigue siendo la interacción.

En general, el ejemplo desarrollado realza la importancia de nunca prescindir del espíritu crítico que debe tener un investigador frente a su labor puesto que las herramientas estadísticas deben emplearse siempre bajo estándares rigurosos de análisis y en el contexto del proceso estudiado.

EJERCICIOS

1. Eusner et al. [100] investigaron la implementación de un proceso de producción de dispositivos *microfluídicos* (ver imagen); los cuales hacen parte del montaje de *sistemas de bolsillo* de alta eficiencia para análisis químicos y biológicos, usando polimetilmetacrilato como sustrato.

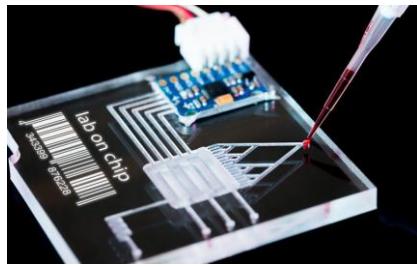


Figura 65. Ejemplo de un dispositivo microfluídico. Tomado de [101].

Los autores emplearon un proceso de manufactura de los dispositivos llamado: **grabado en caliente** (*hot embossing*), para el cual se ha reportado que la calidad de los dispositivos producidos; i.e., las dimensiones de los microcanales, puede depender de la temperatura de los calentadores del aparato de grabado, la presión aplicada, el tiempo entre ciclos de grabado, la alineación de las herramientas del aparato y de las propiedades del material a grabar. De entre estos factores, los autores argumentaron que los principales eran la temperatura y la presión. Con base en esto, diseñaron un experimento factorial de dos niveles para cada variable principal y cuyas variables respuesta fueron la altura y el ancho de los microcanales de los dispositivos producidos. Para estas variables, los autores reportaron valores que corresponden a la sustracción de los valores medidos experimentales del promedio de las dimensiones de la herramienta de grabado; promedio de altura de la herramienta = $39,7 \mu\text{m}$ y promedio del ancho de la herramienta = $52,7 \mu\text{m}$. Se hicieron tres réplicas del diseño experimental. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla mostrada abajo.

- (i) Analice los resultados de este experimento para ambas variables respuesta, incluyendo un estudio de las posibles interacciones presentes.
- (ii) Desarrolle modelos estadísticos para los resultados basándose en los resultados de los análisis de varianza respectivos.
- (iii) Haga un análisis de los residuales del modelo y compruebe los supuestos de normalidad y varianza constante. Defina si existen datos atípicos y discuta su posible influencia en los resultados obtenidos.

Tabla 76. Resultados del estudio de Eusner et al. [100].

Presión [Mpa]	Temperatura [°C]	Altura micro- canal*[μm]	Ancho micro- Canal**[μm]
0,50	140	16,59	-20,36
0,50	140	19,49	-17,06
0,50	140	23,26	-13,23
0,50	170	0,58	5,12
0,50	170	0,31	3,56
0,50	170	0,69	4,42
1,45	140	0,74	2,44
1,45	140	0,65	3,06
1,45	140	0,59	1,06
1,45	170	0,48	2,54
1,45	170	0,42	3,02
1,45	170	0,75	3,73

Datos para las dimensiones de los canales de dispositivos microfluídicos [100]. *Valor sustraído del promedio de altura de la herramienta = 39,7 μm; **Valor sustraído del promedio del ancho de la herramienta = 52,7 μm.

2. Jacob y Anjaneyulu [102] estudiaron el tránsito de vehículos pesados en vías terrestres de la India. En aras de mejorar la seguridad vial, los autores buscaron diseñar modelos para predecir las velocidades efectivas de los vehículos y la reducción de esta velocidad frente a carreteras con curvas. En su reporte, muestran datos de la diferencia máxima de velocidad en función del radio (R) y la longitud de las curvas (CL):

Tabla 77. Resultados del estudio.

R[m]	CL [m]					
	50	100	150	200	250	300
50	6,77	6,57	7,19	8,89	10,59	12,29
100	6,18	5,98	5,78	7,24	8,94	10,64
150	5,99	5,79	5,59	6,70	8,40	10,10
200	5,89	5,69	5,69	6,42	8,12	9,82
400	5,75	5,55	5,55	6,01	7,71	9,41
600	5,70	5,50	5,50	5,87	7,57	9,27
800	5,67	5,47	5,47	5,81	7,51	9,21
1000	5,66	5,46	5,46	5,76	7,46	9,16

- (i) Desarrolle un modelo estadístico para los datos presentados agrupando los niveles de CL en las categorías: 50 – 100 m; 150 – 200 m; y, 250 – 300 m.
- (ii) Compare las predicciones del modelo del diseño factorial 8×3 del inciso (i) con las que producen los modelos de diseños $A_{[B]}^1$ cuyas variables principales serían R y CL. Discuta los resultados obtenidos respecto a la posible presencia de interacciones.

DISEÑOS FACTORIALES GENERALES

Como se dijo antes, los diseños factoriales pueden expandirse hasta abarcar tantas variables y niveles de éstas como se puedan desde los puntos de vista operativo (e.g., tiempo) y de recursos. La metodología para desarrollar modelos ANOVA de los diseños factoriales generales sigue las mismas pautas que se han presentado hasta el momento. Es importante anotar que, hasta ahora, solamente hemos analizado casos en los que se realiza más de una réplica completa del diseño factorial. La razón es que, desde el punto de vista del análisis estadístico, no se recomienda la realización de experimentos en los que hayan observaciones no replicadas o incompletas [90] a menos que sea inevitable. Por razones prácticas, a continuación, se presenta el análisis de un experimento factorial con tres variables principales dejando al lector el desarrollo de casos con más variables, ya que ésto puede hacerse sin mayor dificultad expandiendo la metodología de las tablas de contingencia a los casos particulares que sean de su interés.

Ejemplo: análisis de un diseño factorial completo de tres factores

Cazalla et al. [103] analizaron la evolución de las propiedades mecánicas de morteros de cal usados en monumentos de patrimonio cultural. Para ello, decidieron estudiar la aplicación de ultrasonido como herramienta para monitorear el proceso de carbonatación de los morteros. Los autores afirman que un incremento en el nivel de carbonatación de los morteros está acompañado de un aumento en el grado de compactación. A su vez, esto último se refleja en cambios que pueden ser monitoreados mediante la medición de la velocidad de propagación de las ondas de ultrasonido en este material. Las variables objeto de estudio del trabajo fueron: la evolución en días del proceso de carbonatación; en particular después de 10, 28, 49, 63 y 180 días, el estado físico del material al momento de preparar los morteros; polvo o masilla, y el tipo de cal empleada: dolomítica o cálcica. De las variables respuesta reportadas por los autores, para este ejemplo, se escogió la velocidad de las ondas longitudinales propagadas en dirección perpendicular al material: V_1 [m/s]. En su artículo, los autores se limitaron a presentar los promedios y desviaciones estándar muestrales de sus sesenta mediciones; práctica común, ¡pero no recomendada!, en la literatura abierta. En consecuencia, fue necesario simular en Excel datos experimentales sobre la base de los valores de los estadísticos presentados por Cazalla et al. Para esto, se generaron valores aleatorios de V_1 dentro de los límites fijados por el promedio y la desviación estándar del promedio. A partir del valor V_1

generado, se calculó un nuevo valor de la variable respuesta resolviendo la expresión cuadrática asociada a la varianza muestral. Para estos dos valores, se calcularon el promedio y la desviación estándar respectivos. La desviación relativa de esta última respecto a la desviación estándar de los datos de Cazalla et al. sirvió como criterio para seleccionar los valores de V_1 simulados y empleados en este ejemplo. En particular, la tolerancia fijada para la selección de datos correspondió a una desviación relativa de menos de 1,0%. Se desea obtener un modelo estadístico para los datos de Cazalla et al. El modelo se basará en un **ANOVA**. A continuación, se presentan los datos y la **Tabla de Contingencia** obtenida a partir de ellos.

Tabla 78. Tabla de contingencia.

Tiempo	Estado físico				Σ Tiempo	Prom. Tiempo		
	Polvo		Masilla					
	Tipo de cal	Tipo de cal	Dolomítica	Cálcica				
10	1063,55	845,76	1301,54	1473,25	8966,60	1120,83		
	1012,29	746,74	1103,38	1420,09				
28	1361,16	1398,23	1787,78	1570,20	11841,32	1480,17		
	1282,60	1276,33	1626,40	1538,62				
49	1437,26	1563,95	1695,72	1675,57	12415,96	1552,00		
	1389,56	1442,59	1660,06	1551,25				
63	1464,09	1577,68	1818,45	2008,74	13120,48	16140,06		
	1428,17	1457,06	1727,31	1638,78				
180	1988,07	1752,64	2206,52	2098,74	15635,98	1954,50		
	1775,11	1612,08	2113,94	2088,88				
Σ Tipo	31242,96		30737,38					
Prom. Tipo	1562,15		1536,87					
Σ Estado	27874,92		34105,42					
Prom. Estado	1393,75		1705,27					

La primera parte de la tabla de arriba corresponde a las sumas y promedios para las variables principales. A continuación, se muestra la parte de la Tabla que corresponde a las sumas y promedios de las interacciones dobles (primer orden):

Tabla 79. Tablas de las sumas para el cálculo de interacciones.

	4480,76	4485,84		3668,34	5298,26
	6057,94	5783,38		5318,32	6523,00
$\Sigma \text{Tiempo} \times \text{Tipo}$	6182,60	6233,36	$\Sigma \text{Tiempo} \times \text{Estado}$	5833,36	6582,60
	6438,02	6682,46		5927,00	7193,48
	8083,64	7552,34		7127,90	8508,08
	1120,19	1121,46		917,09	1324,57
	1514,49	1445,85		1329,58	1630,75
$\text{Prom. Tiempo} \times \text{Tipo}$	1545,65	1558,34	$\text{Prom. Tiempo} \times \text{Estado}$	1458,34	1645,65
	1609,51	1670,62		1481,75	1798,37
	2020,91	1888,09		1781,98	2127,02
$\Sigma \text{Tipo} \times \text{Estado}$	14201,86	13673,06		17041,10	17064,32
$\text{Prom. Tipo} \times \text{Estado}$	1420,19	1367,31		1704,11	1706,43

Se puede notar que las sumas de las interacciones dobles en las que está involucrado el **Tiempo** como factor (cinco niveles), corresponden a diez valores; i.e., $\sum \text{Tiempo} \times \text{Tipo}$ y $\sum \text{Tiempo} \times \text{Estado}$, ya que las otras dos variables tienen dos niveles. Por otro lado, el número de valores para $\sum \text{Tipo} \times \text{Estado}$ es cuatro.

Los siguientes cuadros ilustran la manera en que cada estos valores se calculan:

		Estado	
		Polvo	Masilla
Tiempo	Tipo		Tipo
	Dolomítico	Cálcico	
10	1063,55	845,76	1301,54
	1012,29	746,74	1103,38
			1473,25
			1420,09

Para este caso, la suma de la interacción doble es: $\sum \text{Tiempo}_{i=1(10 \text{ días})} \times \text{Tipo}_{j=1(\text{Dolomítico})} = 1063,55 + 1012,29 + 1301,54 + 1103,38 = 4480,76$: primer valor de la primera columna de la Tabla $\sum \text{Tiempo} \times \text{Tipo}$ de la página anterior. De la misma manera:

		Estado	
		Polvo	Masilla
Tiempo	Tipo		Tipo
	Dolomítico	Cálcico	
10	1063,55	845,76	1301,54
	1012,29	746,74	1103,38
			1473,25
			1420,09

$\sum \text{Tiempo}_{i=1(10 \text{ días})} \times \text{Tipo}_{j=2(\text{Cálcico})} = 845,76 + 764,74 + 1473,25 + 1420,09 = 4485,84$: primer valor de la segunda columna para la Tabla $\sum \text{Tiempo} \times \text{Tipo}$.

Los cálculos se siguen de la misma manera para los ocho valores restantes. De manera análoga, para la interacción $\sum \text{Tiempo} \times \text{Estado}$, se tiene:

		Estado			
		Polvo		Masilla	
Tiempo	Tipo		Tipo		
	Dolomítico	Cálcico	Dolomítico	Cálcico	
10	1063,55 1012,29	845,76 746,74	1301,54 1103,38	1473,25 1420,09	

$$\sum Tiempo_{i=1(10días)} \times Estado_{j=1(Polvo)} = 1063,55 + 1012,29 + 845,76 + 746,74 \\ = 3668,34$$

Finalmente, para $\sum Tipo \times Estado$, se suman las columnas, e.g.:

		Estado			
		Polvo		Masilla	
Tiempo	Tipo		Tipo		
	Dolomítico	Cálcico	Dolomítico	Cálcico	
10	1063,55 1012,29	845,76 746,74	1301,54 1103,38	1473,25 1420,09	
28	1361,16 1282,60	1398,23 1276,33	1787,78 1626,40	1570,20 1538,62	
49	1437,26 1389,56	1563,95 1442,59	1695,72 1660,06	1675,57 1551,25	
63	1464,09 1428,17	1577,68 1457,06	1818,45 1727,31	2008,94 1638,78	
180	1988,07 1775,11	1752,64 1612,08	2206,52 2113,94	2098,74 2088,88	

El procedimiento continúa de manera similar a lo planteado para las otras interacciones dobles.

En cuanto a las interacciones triples, éstas; de manera análoga al diseño de dos factores, se basan en las sumas y promedios de las réplicas del diseño experimental. Por tanto, el total de sumas que se toma como base para ello es igual a $5 \times 2 \times 2 = 20$; i.e., una por cada casilla. Así, se obtiene la siguiente Tabla (que incluye además los globales totales):

Tabla 80. Sumas y promedios de las réplicas del experimento.

Σ Réplicas	2075,84	1592,50	2404,92	2893,34
	2643,76	2674,56	3414,18	3108,82
	2826,82	3006,54	3355,78	3226,82
	2892,26	3034,74	3545,76	3647,72
	3763,18	3364,72	4320,46	4187,62
Prom.réplicas	1037,92	796,25	1202,46	1446,67
	1321,88	1337,28	1707,09	1554,41
	1413,41	1503,27	1677,89	1613,41
	1446,13	1517,37	1772,88	1823,86
	1881,59	1682,36	2160,23	2093,81
Totales		Suma	Promedio	
		61980,34	1549,51	

Usando los resultados de la Tabla de Contingencia, se pueden calcular las sumas de cuadrados y promedios de las sumas de cuadrados que se requieren para analizar el modelo estadístico asociado al ANOVA.

- 1.** El modelo ANOVA es:

$$V_{1-ijkl} = \mu + \tau_i^{Tiempo} + \gamma_j^{Tipo} + \beta_k^{Estado} + (\tau \times \gamma)_{ij} + (\tau \times \beta)_{ik} + (\gamma \times \beta)_{jk} + (\tau \times \gamma \times \beta)_{ijk} + \xi_{ijkl}.$$

Donde, $i = 1,2,\dots,5$ y $j = k = l = 1,2$; τ_i^{Tiempo} ; γ_j^{Tipo} ; β_k^{Estado} ; $(\tau \times \gamma)_{ij}$; $(\tau \times \beta)_{ik}$;

$(\gamma \times \beta)_{jk}$; $(\tau \times \gamma \times \beta)_{ijk}$ y ξ_{ijkl} son los cambios de nivel en el tiempo, el tipo de cal y el estado de la cal, los efectos sobre la variable respuesta de las variables principales, los efectos de las interacciones dobles, el efecto de la interacción triple y el error aleatorio, respectivamente.

- 2.** Las hipótesis por probar se plantean de la misma manera que se ha hecho antes, incluyendo para este caso las hipótesis correspondientes al efecto de la interacción triple.
- 3.** Factor de variación: $FV = \frac{61980,34^2}{5 \times 4 \times 2} \approx 96'039,063,66$.
- 4.** Sumas de cuadrados:

$$SS_T = (1063,55^2 + \dots) - FV \approx 4'299,901,78;$$

$$SS_{Tiempo} = \frac{1}{2 \times 2 \times 2} (8966,60^2 + 11841,32^2 + 12415,96^2 + 13120,48^2 + 15635,98^2) - FV \approx 2'886,399,29;$$

$$SS_{Tipo} = \frac{1}{5 \times 2 \times 2} (31242,96^2 + 30737,38^2) - FV \approx 6390,28;$$

$$SS_{Estado} = \frac{1}{5 \times 2 \times 2} (27874,92^2 + 34105,42^2) - FV \approx 970,478,26;$$

$$SS_{Tiempo \times Tipo} = \frac{1}{2 \times 2} (4480,76^2 + 4485,84^2 + \dots) - SS_{Tiempo} - SS_{Tipo} - FV \approx 46,111,74;$$

$$SS_{Tiempo \times Estado} = \frac{1}{2 \times 2} (3668,34^2 + 5318,32^2 + \dots) - SS_{Tiempo} - SS_{Estado} - FV \approx 51,787,01;$$

$$SS_{Tipo \times Estado} = \frac{1}{5 \times 2} (14201,86^2 + 13673,06^2 + 17041,10^2 + 17064,32^2) - SS_{Tipo} - SS_{Estado} - FV \approx 7,618,15;$$

$$SS_{Tiempo \times Tipo \times Estado} = \frac{1}{2} (2075,84^2 + \dots + 4178,62^2) - SS_{Tiempo} - SS_{Tipo} - SS_{Estado} - SS_{Tiempo \times Tipo} - SS_{Tiempo \times Estado} - SS_{Tipo \times Estado} - FV \approx 145,481,88;$$

$$SS_{Error} = SS_T - SS_{Tiempo} - SS_{Tipo} - SS_{Estado} - SS_{Tiempo \times Tipo} - SS_{Tiempo \times Estado} - SS_{Tipo \times Estado} - SS_{Tiempo \times Tipo \times Estado} \approx 185,635,17;$$

- 5.** Grados de libertad:

$$v_T = 5 \times 2 \times 2 \times 2 - 1 = 39; v_{Tiempo} = 5 - 1 = 4; v_{Tipo} = v_{Estado} = 2 - 1 = 1;$$

$$v_{Tiempo \times Tipo} = v_{Tiempo \times Estado} = 4 \times 1 = 4; v_{Tipo \times Estado} = 1 \times 1 = 1;$$

$$v_{Tiempo \times Tipo \times Estado} = 4 \times 1 \times 1 = 4; v_{Error} = 39 - 4 - 2 \times 1 - 2 \times 4 - 1 - 4 = 20.$$

6. Promedios de las sumas de cuadrados:

$$MS_{Tiempo} = \frac{2'886,399,29}{4} \approx 721,599,82; MS_{Tipo} = \frac{6,390,28}{1} \approx 6,390,28; MS_{Estado} =$$

$$\frac{970,478,26}{1} \approx 970,478,26; MS_{Tiempo \times Tipo} = \frac{46,111,74}{4} \approx 11,527,94; MS_{Tiempo \times Estado} =$$

$$\frac{5,1787,01}{4} \approx 12,946,75; MS_{Tipo \times Estado} = \frac{7,618,15}{1} \approx 7,618,15$$

$$MS_{Tiempo \times Tipo \times Estado} = \frac{145,481,88}{4} \approx 36,370,47; MS_{Error} = \frac{185,635,17}{20} \approx 9,281,76.$$

7. Estadísticos F:

$$F_{v_{Tiempo}, v_{Error}}^{Tiempo} = \frac{721,599,82}{9,281,76} \approx 77,7 ; F_{v_{Tipo}, v_{Error}}^{Tipo} = \frac{6,390,28}{9,281,76} \approx 0,69 ; F_{v_{Estado}, v_{Error}}^{Estado} =$$

$$\frac{970,478,26}{9,281,76} \approx 104,56; F_{v_{Tiempo \times Tipo}, v_{Error}}^{Tiempo \times Tipo} = \frac{11,527,94}{9,281,76} \approx 1,24 ; F_{v_{Tiempo \times Estado}, v_{Error}}^{Tiempo \times Estado} =$$

$$\frac{5,1787,01}{9,281,76} \approx 1,39; F_{v_{Tipo \times Estado}, v_{Error}}^{Tipo \times Estado} = \frac{7,618,15}{9,281,76} \approx 0,82$$

8. Valores-p:

$$valor - p(F_{4,20}^{Tiempo} \approx 77,7) \approx 6,75 \times 10^{-12}; valor - p(F_{1,20}^{Tipo} \approx 0,69) \approx 0,42; valor -$$

$$p(F_{1,20}^{Estado} \approx 104,56) \approx 2,17 \times 10^{-9}; valor - p(F_{2,18}^{T \times NBD} \approx 7,09) \approx 1,30 \times 10^{-3}.$$

$$valor - p(F_{4,20}^{Tiempo \times Tipo} \approx 1,24) \approx 0,33; valor - p(F_{4,20}^{Tiempo \times Estado} \approx 1,39) \approx$$

$$0,27; valor - p(F_{1,20}^{Tipo \times Estado} \approx 0,82) \approx 0,38; valor - p(F_{4,20}^{Tiempo \times Tipo \times Estado} \approx 3,92) \approx 0,02$$

De acuerdo con los resultados obtenidos, el *Tiempo*, el *Estado de la arcilla* y la triple interacción *Tiempo × Tipo × Estado* podrían considerarse como factores que ejercen un efecto significativo sobre la velocidad de las ondas longitudinales propagadas en dirección perpendicular al material cuando se tiene en cuenta un **error tipo I** del 5,0%. Sin embargo, se puede notar que si el **error tipo I** impuesto para rechazar las hipótesis nulas se hace más estricto; e.g. 1,0%, el efecto de la triple interacción sobre la variable respuesta puede considerarse no significativo y por tanto enviarse al error del modelo **ANOVA**. Esta última conclusión se compagina con el principio de la parsimonia; o la Navaja de Occam, en Diseño de Experimentos [104]. Este principio procura simplificar lo más posible los modelos usados para interpretar un fenómeno. Otro argumento en favor de no incluir la interacción *Tiempo × Tipo × Estado* en el modelo

ANOVA de los datos es que ninguna de las interacciones dobles resultó ser estadísticamente significativa y, por tanto, es difícil justificar una interacción triple en el modelo. Sin embargo, ninguno de estos argumentos está teóricamente soportado. Entonces, la decisión de si se incluye o no la triple interacción en el modelo debería tomarse desde el conocimiento básico que se tenga del fenómeno estudiado por parte de los investigadores. Desde el punto de vista estadístico, se pueden analizar los residuales de ambos modelos para reforzar la decisión que se tome. A continuación, se presenta tal análisis para el modelo con la triple interacción, mientras que el análisis para el modelo sin esta interacción se deja como ejercicio al lector. Así mismo, el lector puede hacer el análisis de residuales del modelo completo. El modelo **ANOVA** (de efectos fijos) para $\alpha = 0,05$ es: $V_{1-ijkl} = \mu + \tau_i^{Tiempo} + \beta_k^{Estado} + (\tau \times \gamma \times \beta)_{ijk} + \xi_{ijk}$. Por tanto, las predicciones están dadas por: $\hat{V}_{1-ijkl} = \hat{\mu} + \hat{\tau}_i^{Tiempo} + \hat{\beta}_k^{Estado} + (\hat{\tau} \times \hat{\gamma} \times \hat{\beta})_{ijk}$. Donde, $\hat{\mu} = \bar{V}_{1-\dots}$ (promedio global de V_1); $\hat{\tau}_i^{Tiempo} = \bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}$, $\bar{V}_{1-i\dots}$ = promedio de los niveles de la variable *Tiempo*; $\hat{\beta}_k^{Estado} = \bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}$, $\bar{V}_{1-\dots k}$ = promedio de los niveles de la variable *Estado*; $(\hat{\tau} \hat{\times} \hat{\gamma} \hat{\times} \hat{\beta})_{ijk} = \bar{V}_{1-ijk\dots} - [\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}] - [\bar{V}_{1-j\dots} - \bar{V}_{1-\dots}] - [\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}] - [\bar{V}_{1-ij\dots} - (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-j\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - \bar{V}_{1-\dots}] - [\bar{V}_{1-i\dots k} - (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}) - \bar{V}_{1-\dots}] - [\bar{V}_{1-ij\dots k} - (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-j\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}) - \bar{V}_{1-\dots}] - \bar{V}_{1-\dots}$.

La ecuación anterior se presenta de esta manera para ilustrar que las expresiones encerradas entre corchetes corresponden a:

$[\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}]$ = **efecto de la variable *Tiempo***;

$[\bar{V}_{1-j\dots} - \bar{V}_{1-\dots}]$ = **efecto de la variable *Tipo de arcilla***;

$[\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}]$ = **efecto de la variable *Estado de la arcilla***;

$[\bar{V}_{1-ij\dots} - (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-j\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - \bar{V}_{1-\dots}]$ = **efecto no lineal (interacción) *Tiempo* \times *Tipo de arcilla***;

$[\bar{V}_{1-i\dots k} - (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}) - \bar{V}_{1-\dots}]$ = **efecto no lineal (interacción) *Tiempo* \times *Estado de la arcilla***;

$[\bar{V}_{1-ij\dots k} - (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-j\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}) - \bar{V}_{1-\dots}]$ = **efecto no lineal (interacción) *Tipo* \times *Estado de la arcilla***;

Después de una simplificación algebraica se obtiene que:

$$(\hat{\tau} \times \hat{\gamma} \times \hat{\beta})_{ijk} = \bar{V}_{1-ijk\dots} + \bar{V}_{1-i\dots} + \bar{V}_{1-j\dots} + \bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-ij\dots} - \bar{V}_{1-i\dots k} - \bar{V}_{1-jk\dots} - \bar{V}_{1-\dots}$$

Para los residuales: $\hat{\xi}_{ijkl} = \hat{e}_{ijkl} = V_{1-ijkl} - \hat{V}_{1-ijkl}$. Considerando solamente los factores con significancia estadística: $\hat{e}_{ijkl} = V_{1-ijkl} - [\bar{V}_{1-\dots} + (\bar{V}_{1-i\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) + (\bar{V}_{1-\dots k} - \bar{V}_{1-\dots}) + (\bar{V}_{1-ijk\dots} + \bar{V}_{1-i\dots} + \bar{V}_{1-\dots j\dots} + \bar{V}_{1-\dots k\dots} - \bar{V}_{1-ij\dots} - \bar{V}_{1-i\dots k\dots} - \bar{V}_{1-\dots j\dots k\dots} - \bar{V}_{1-\dots}])]$, que es equivalente a: $\hat{e}_{ijkl} = V_{1-ijkl} - [2 \times (\bar{V}_{1-i\dots} + \frac{1}{2}\bar{V}_{1-\dots j\dots} + \bar{V}_{1-\dots k\dots} - \bar{V}_{1-\dots}) - (\bar{V}_{1-ij\dots} + \bar{V}_{1-i\dots k\dots} + \bar{V}_{1-\dots j\dots k\dots}) + \bar{V}_{1-ijkl}]$.

La Tabla de residuales del modelo (incluyendo las predicciones del mismo) es la siguiente:

Tabla 81. Tabla de residuales.

	1072,7	857,4	1168,9	1384,3	1343,8	1448,6	1760,1	1655,4
	1072,7	857,4	1168,9	1384,3	1465,4	1503,2	1814,7	1777,0
\hat{y}_{ijkl}	1268,6	1380,2	1691,7	1580,1	1465,4	1503,2	1814,7	1777,0
	1268,6	1380,2	1691,7	1580,1	1818,1	1779,3	2090,9	2129,7
	1343,8	1448,6	1760,1	1655,4	1818,1	1779,3	2090,9	2129,7
	-9,2	-11,6	132,6	89,0	45,7	-6,0	-100,1	-104,1
	-60,4	-110,7	-65,5	35,8	-1,3	74,5	3,8	232,0
\hat{e}_{ijk1}	92,6	18,0	96,0	-9,9	-37,3	-46,1	-87,4	-138,2
	14,0	-103,9	-65,3	-41,5	169,9	-26,7	115,7	-30,9
	93,4	115,3	-64,4	20,2	-43,0	-167,3	23,1	-40,8

Con base en los residuales, se elabora el gráfico para la prueba de normalidad:

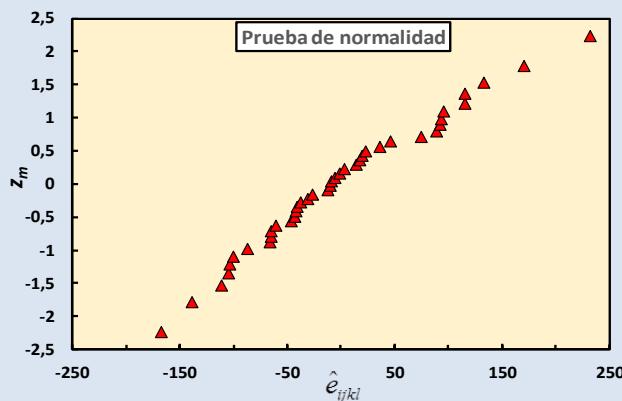


Figura 66. Gráfico de normalidad.

Este gráfico muestra que el modelo cumple el supuesto de normalidad. A continuación, se presentan los gráficos para comprobar el supuesto de varianza constante:

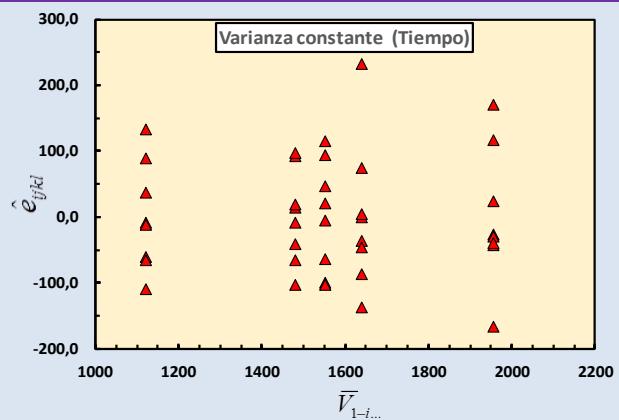


Figura 67a. Gráfico de varianza constante para el tiempo.

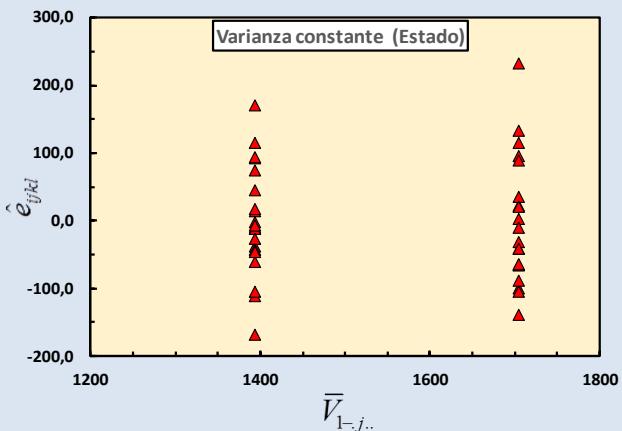


Figura 67b. Gráfico de varianza constante para la variable de entrada estado.

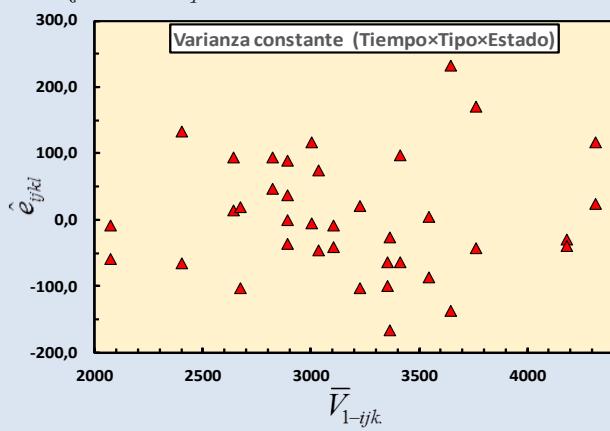


Figura 67c. Gráfico de varianza constante para el factor de triple interacción.

Ninguno de los gráficos revela problemas con el supuesto de varianza constante. Finalmente, no se puede analizar el supuesto de independencia ya que no se conoce el orden de ejecución de los experimentos hechos por los investigadores.

EJERCICIOS

1. Considere el ejemplo anterior, pero en este caso se incluyen dos réplicas adicionales del experimento. La Tabla de datos es:

Tabla 82.. Tabla de datos.

		Estado físico			
		Polvo		Masilla	
Tiempo		Tipo de cal		Tipo de cal	
		Dolomítico	Cálcico	Dolomítico	Cálcico
10		1063,55	845,76	1301,54	1473,25
		1012,29	746,74	1103,38	1420,09
		1002,88	837,11	1231,89	1421,79
		1059,23	755,39	1317,19	1479,21
28		1361,16	1398,23	1787,78	1570,20
		1282,60	1276,33	1626,40	1538,62
		1270,81	1389,07	1767,52	1538,56
		1357,02	1409,89	1618,51	1573,99
49		1437,26	1563,95	1695,72	1675,57
		1389,56	1442,59	1660,06	1551,25
		1428,43	1570,46	1682,17	1665,47
		1419,54	1440,82	1648,79	1553,69
63		1464,09	1577,68	1818,45	2008,94
		1428,17	1457,06	1727,31	1638,78
		1465,84	1567,04	1811,69	1626,48
		1420,71	1438,50	1708,92	2045,99
180		1988,07	1752,64	2206,52	2098,74
		1775,11	1612,08	2113,94	2088,88
		1994,95	1700,13	2211,47	2098,87
		2031,33	1532,81	2094,98	2087,40

Desarrolle el modelo ANOVA para estos datos y compare los resultados obtenidos para el ejemplo. Compruebe los supuestos correspondientes. En adición, escoja una única réplica del experimento y desarrolle el modelo respectivo. ¿Qué término del modelo no se puede evaluar?

2. El trabajo de Aggarwal et al. [105] tuvo por objetivo emplear el diseño de experimentos para optimizar un proceso de producción de 3-fenilcinamaldehido por la denominada reacción de Heck. Experiencias previas del grupo de investigación revelaron que los factores por tener en cuenta eran: **(a)** el volumen de solvente empleado en la reacción; **(b)** la temperatura de reacción; y, **(c)** el tiempo de la reacción. Con base en lo anterior, los autores plantearon un diseño de experimentos 2^3 con dos réplicas para el cual se obtuvieron los resultados presentados más adelante.

Desarrolle un modelo ANOVA de los datos y compruebe los supuestos correspondientes.

Tabla 83. Resultados del experimento.

Orden de ejecución de los experimentos	Volumen (mL)	T(°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
16	10	120	24	99,90
15	5	120	24	99,56
8	10	120	8	99,43
14	10	120	24	99,13
6	10	120	8	98,64
7	5	120	8	98,01
13	5	120	24	94,09
12	10	90	24	89,79
10	10	90	24	86,01
5	5	120	8	82,59
11	5	90	24	80,43
4	10	90	8	79,78
2	10	90	8	73,47
3	5	90	8	73,47
9	5	90	24	66,44
1	5	90	8	57,14

3. Los siguientes datos corresponden a mediciones del tiempo de desfogue de gases provenientes de aguas de producción de pozos petroleros:

Tabla 84. Resultados del estudio.

Prueba	Vol [mL]	Gas			NH ₃			CO ₂		
		10	15	20	5	10	15	5	10	15
1	1,03	1,52	2,07	0,51	0,96	1,56				
	0,99	1,56	2,05	0,50	0,99	1,56				
	0,99	1,49	2,04	0,55	0,97	1,56				
	1,06	1,60	2,01	0,49	1,02	1,56				
2	1,03	1,56	2,09	0,49	1,01	1,74				
	0,98	1,56	2,05	0,50	0,99	1,56				
	0,95	1,56	2,02	0,52	0,97	1,53				
	1,01	1,60	2,01	0,49	1,02	1,56				
3	1,00	1,50	1,98	0,53	1,02	1,58				
	1,00	1,45	2,08	0,54	1,02	1,63				
	1,08	1,53	2,06	0,49	1,02	1,57				
	0,98	1,52	2,03	0,56	1,00	1,55				
4	1,00	1,57	2,01	0,49	1,03	1,63				
	1,02	1,52	1,98	0,52	0,95	1,42				
	1,02	1,58	2,08	0,52	1,08	1,60				
	0,99	1,49	2,06	0,54	1,00	1,51				
5	1,00	1,42	2,05	0,49	1,00	1,56				
	1,05	1,49	2,11	0,52	1,08	1,65				
	0,99	1,48	2,02	0,52	1,03	1,49				
	0,99	1,54	2,06	0,51	1,01	1,54				

Desarrolle un modelo ANOVA para los datos presentados. ¡Note que los niveles de los volúmenes de los gases no son los mismos!

CAPÍTULO IX

DISEÑO FACTORIAL 2^k COMPLETO

Los **diseños factoriales completos del tipo 2^k** y otros que de ellos se derivan son los más empleados en estudios de ingeniería e investigación. La razón para ello radica en que son relativamente simples de implementar, comprenden un número menor de pruebas experimentales y, por consiguiente, demandan una menor cantidad de recursos. Por ejemplo, una réplica de un diseño 2²; i.e., dos variables con dos niveles, consta de cuatro (4) pruebas experimentales.

Una ventaja adicional de este tipo de diseños es que el análisis estadístico de los datos que de ellos se generan es muchísimo más simple que para los diseños factoriales generales. Por otro lado, este tipo de diseño experimental es también empleado ampliamente por estudiantes de ingeniería y ciencias básicas; tanto de pregrado como de posgrado, como parte de sus proyectos de investigación. Sin embargo, por lo general, su uso en estas instancias tiende a estar basado en el uso ciego de programas estadísticos. De este modo, estos últimos tienden a usarse de manera efectista y, por tanto, sin la debida rigurosidad dada por el conocimiento y apreciación de los fundamentos y alcances de los métodos estadísticos amén de una pobre consideración del valor de la información adquirida. Este capítulo se dedica a presentar metodologías de análisis de datos provenientes de esta familia de diseños experimentales y a discutir la pertinencia de estos análisis, no sin antes comentar sobre los fundamentos y alcances de los diseños factoriales 2^k.

USOS Y ALCANCES DE LOS DISEÑOS FACTORIALES 2^k COMPLETOS

El principal uso de los diseños factoriales 2^k es el análisis de la existencia de los posibles efectos que las variables de entrada, seleccionadas por el investigador, tienen sobre las variables respuesta de un experimento o proceso dado. Además, este tipo de diseños permite la selección de variables relevantes para el entendimiento, modelamiento y posterior control de fenómenos y procesos. En otras palabras, los **diseños 2^k** son ideales para **estudios exploratorios** (en inglés: *Screening experiments*). Una crítica común entre los círculos académicos de investigación; al menos, entre la comunidad científica que trabaja en catálisis heterogénea, es el hecho que un **diseño 2^k** consta esencialmente de dos puntos experimentales para cada variable escogida y que con ello se pretende sacar conclusiones rigurosas sobre el tema investigado. Esta crítica es muy

razonable desde el punto de vista que los **modelos estadísticos** generados a partir de los **diseños 2^k** son de naturaleza **netamente lineal** en lo que se refiere a los **efectos** de las **variables principales** escogidas. Por otro lado, la interpretación de los **efectos de interacción** que se analizan a partir de los modelos estadísticos para los **diseños 2^k** tiende a ser siempre confusa entre muchos investigadores que fallan en asociar los resultados matemáticos de sus análisis estadísticos con los fundamentos fisicoquímicos asociados al fenómeno o proceso que se estudia. Sin embargo, gran parte de esta crítica proviene de una falta de apreciación sobre la riqueza informativa que ofrecen los datos derivados de estos diseños en relación con su costo.

Un punto crítico para el éxito de un **diseño 2^k** es la escogencia adecuada de los niveles de las variables seleccionadas. En este sentido, se debe usar un criterio fuertemente basado en el conocimiento previo y los fundamentos del experimento a realizar [3] para **escoger dos niveles que en principio causen cambios en la variable respuesta por analizar**. Por ejemplo, si se desea analizar el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción de una cierta reacción química no sería razonable escoger dos temperaturas cuya diferencia sea de un grado de temperatura, a menos que, por ejemplo, se posea una instrumentación muy poderosa en la detección del posible efecto de este cambio en la concentración de los reactivos y productos de la reacción. Por otro lado, se debe ser consciente que las conclusiones que se saquen del análisis de los datos generados son una primera aproximación al entendimiento del fenómeno estudiado y que, por tanto, se requerirán estudios posteriores para refinar el conocimiento de éste y avanzar hacia una futura comprensión, control y optimización del proceso efectuado.

METODOLOGÍA PARA LA PLANEACIÓN Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DISEÑOS EXPERIMENTALES 2^k COMPLETOS

Una metodología para planear y analizar los datos generados por un **diseño experimental 2^k completo** consiste en:

- (i) Escoger las variables principales del diseño y los dos niveles para cada una de ellas. Éste es el paso más importante de la metodología y exige recopilar la mayor cantidad de información y conocimiento de fundamentos sobre el experimento por realizar. La escogencia de los niveles debe hacerse buscando que éstos produzcan cambios sobre la(s) variable(s) respuesta. Para variables cuantitativas, se debe procurar que la separación entre los dos niveles sea adecuada y no mínima o extrema. e.g., para un proceso químico, si se decide analizar el efecto

de la temperatura no parece conveniente escoger valores como: $T_1 = 20^\circ\text{C}$ y $T_2 = 21$ ó 800°C , a menos que el fundamento del proceso indique que esto es adecuado.

- (ii) Designar los niveles de las variables principales como bajo (-) y alto (+). Por lo general, para variables cuantitativas, se sigue la costumbre de designar como (-) al nivel cuantitativamente menor y (+) al nivel cuantitativamente mayor; e.g., $T_1 = 215^\circ\text{C}$ (-) y $T_2 = 236^\circ\text{C}$ (+). Para variables cualitativas, estas designaciones son completamente arbitrarias. Cabe aclarar que cualquier convención que se tome aquí no alterará los resultados de los análisis estadísticos.
- (iii) Codificar los experimentos. Seguido de la asignación de los códigos para los niveles de las variables, cada una de las combinaciones de estos niveles debe recibir un nombre. Se recomienda en especial que los nombres sigan la convención desarrollada por Yates [106]; la cual consiste en que si todas las variables están en su nivel bajo, el experimento se nombra (1) y si las variables principales se **codifican** como **A, B, C**, etc y el experimento incluye variables en su nivel alto, el nombre del experimento incluye el código de la variable en letras minúsculas. De esta manera, un experimento que consiste en la combinación: **A = (-); B = (+); C = (-)**, se llama **b**.
- (iv) Elaborar una **tabla de diseño experimental** (también llamada de **signos**) con los **códigos** adoptados en el paso anterior. Para la tabla, se consideran todas las combinaciones posibles de los niveles de las variables de entrada del experimento y se incluyen los códigos para las interacciones entre las variables. Los signos de las interacciones resultan del producto de los signos de las variables principales. Por ejemplo, para un diseño 2^4 se tiene la tabla presentada en la página siguiente.
- (v) Aleatorizar el orden de ejecución de los experimentos y ejecutarlos estrictamente en este orden. Cualquier método de aleatorización es válido: lanzar dados, preparar papelitos con los códigos y sacarlos de una bolsa, usar un programa estadístico, etc. Si se hace más de una réplica del experimento, éstas se deben incluir en la aleatorización. Por ejemplo, se puede nombrar una réplica de **abcd** como **abcd-1**.
- (vi) Elaborar gráficos para los efectos principales y para las interacciones. Dado que todas las variables tienen dos niveles, los gráficos serán líneas rectas.
- (vii) Estimar los contrastes y efectos de las variables principales y de sus interacciones. En general, un **diseño experimental 2^k** presenta **2^{k-1} efectos**; e.g., un diseño 2^4 presenta **15 efectos**, que provienen de las variables principales y sus interacciones. La base para el cálculo de estos efectos es el cálculo de los denominados **contrastos**. Estos últimos

corresponden a las **sumas aritméticas** de los valores adquiridos por la variable respuesta que se está analizando. **Las sumas se hacen considerando los signos de la tabla del diseño experimental.** Cuando hay más de una réplica, se suman éstas directamente a los términos tenidos en cuenta en el cálculo de los contrastes.

Tabla 85. Tabla de signos y códigos de Yates para un diseño factorial 2⁴.

A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD	Código Yates
-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	(1)
+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	a
-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	b
-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	c
-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	d
+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	ab
+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	ac
+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	+	+	ad
-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	bc
-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	bd
-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	cd
+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	abc
+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	abd
-	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	bcd
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	abcd

- (viii) Formular el **modelo ANOVA** de los datos. Efectuar las pruebas de hipótesis correspondientes al modelo.
 - (ix) **Refinar el modelo ANOVA** eliminando aquellos términos que no sean estadísticamente significativos al comparar con el nivel de confiabilidad adoptado (i.e., $1 - \alpha$).
 - (x) Comprobar los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia del modelo con el uso de residuales.
 - (xi) Realizar una interpretación de los resultados teniendo en cuenta principios y conceptos fundamentales (e.g., fisicoquímicos) y el estado del arte.
 - (xii) Concluir y formular nuevas preguntas para guiar futuros esfuerzos experimentales.
- A continuación, se presenta un ejemplo donde se aplica la metodología descrita.

Ejemplo: efecto de las variables de preparación de emulsiones de agua y aceite basadas en nanopartículas Janus sobre sus propiedades fisicoquímicas

El trabajo de grado de Lizarazo y Núñez [107] consistió en analizar el efecto de la síntesis de nanopartículas Janus sobre sus propiedades fisicoquímicas en aras de su probable aplicación en la formulación de emulsiones de agua y aceite. En particular, se estudiaron los efectos de tres variables de la preparación de las emulsiones: (i) tamaño de las nanopartículas Janus (**A**); (ii) contenido de agua de las emulsiones (**B**); y, (iii) energía de emulsificación (**C**), sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones preparadas ($\langle Dg \rangle [=] \mu\text{m}$). Se consideró conveniente emplear un **diseño factorial 2³** para el estudio. En consecuencia, los niveles de las variables de entrada fueron: tamaño de las nanopartículas = 88 y 52 nm; contenido de agua = 49,26 y 24,63%; y, energía de emulsificación = 16 y 4,8 GW/m³. La fase aceite de las emulsiones fue el compuesto llamado escualano (C₃₀H₅₀). Se realizaron dos réplicas del diseño experimental. A continuación, se presentan los datos obtenidos por los autores:

Tabla 86. Resultados del experimento.

		B [=] %			
		24,63(-)	49,26(+)	C [=] GW/m ³	
		4(-)	13(+)	4(-)	13(+)
<Dg> [=] μm					
	52(-)	0,603 0,499	0,796 0,577	0,641 0,481	0,503 0,448
	88(+)	0,552 0,461	1,092 1,589	0,736 0,653	1,013 0,920

Se realiza a continuación un **análisis gráfico** de los datos presentados por los autores.

- (i) **Análisis gráfico de los efectos de las variables principales e interacciones.** Para las variables principales, basta con agrupar los puntos experimentales en dos bloques; cada uno referido a los dos niveles de cada variable, y hacer las gráficas sin considerar las otras dos variables principales. Por ejemplo, para el efecto del diámetro de las nanopartículas, se puede reorganizar la tabla de datos así:

A[nm]	52								88							
	<Dg>[=]μm	0,60	0,49	0,79	0,57	0,64	0,48	0,50	0,44	0,55	0,46	1,09	1,58	0,73	0,65	1,01
m	3	9	6	7	1	1	3	8	2	1	2	9	6	3	3	0

Con base en lo anterior, se puede hacer el siguiente **gráfico de efectos principales para A:**

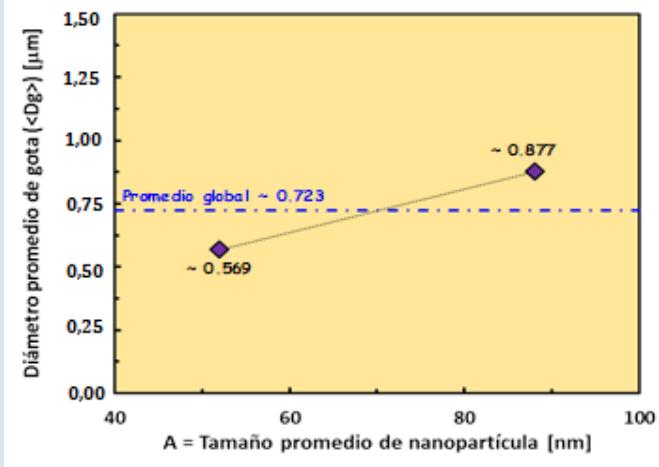


Figura 68. Gráfico de efectos principales para A.

En el gráfico, se tomó el promedio global de los resultados del experimento como referencia para comparar los promedios de la variable respuesta en cada nivel de la variable A. La gráfica permite sacar dos conclusiones preliminares. Primera, el aumento en el tamaño promedio de las nanopartículas aumentó el diámetro promedio de las gotas de la emulsión. Segunda, este efecto positivo podría de ser **estadísticamente significativo** puesto que los promedios para los dos niveles se ubican por encima y por debajo del promedio global de los experimentos. Las conclusiones sacadas deben confirmarse con el ANOVA. Para el efecto del contenido de agua, B, sobre el diámetro promedio de gota, se tiene el siguiente gráfico:

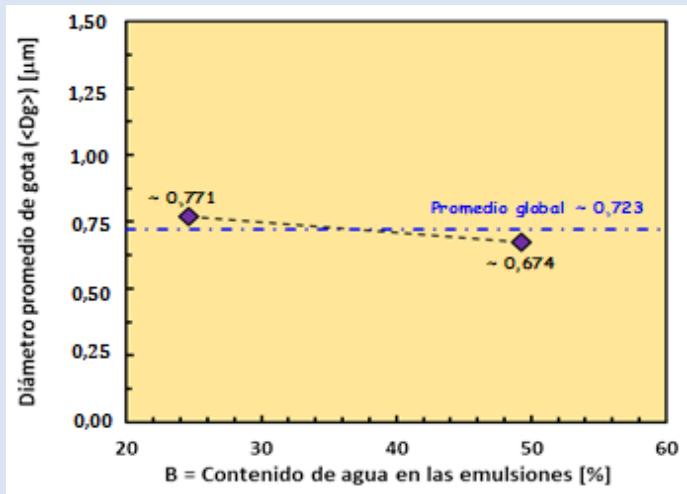


Figura 69. Gráfico de efectos principales para B.

El gráfico sugiere que el aumento en el contenido de agua de las emulsiones disminuye el diámetro promedio de gota, pero este efecto negativo podría **no** ser **estadísticamente significativo** porque los promedios del diámetro de gota para cada nivel de B son muy cercanos al promedio global de la variable respuesta.

Para el efecto la energía de emulsificación (C), se obtiene el siguiente gráfico:

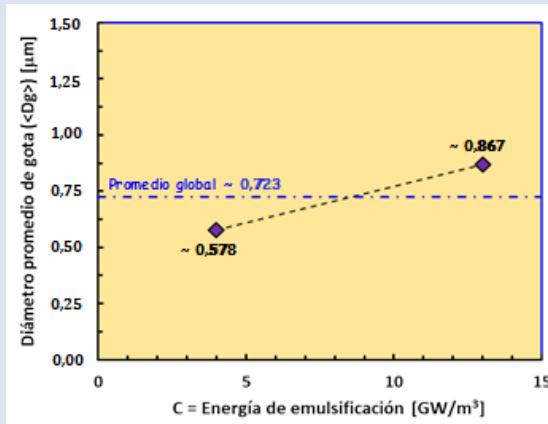


Figura 70. Gráfico de efectos principales para C.

Para C, el gráfico sugiere que esta variable tiene un efecto positivo sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones y que el efecto de la energía de emulsificación es de una magnitud similar al encontrado para el tamaño promedio de nanopartícula.

Para las interacciones dobles, se elaboran tablas para **A×B** y **B×A** con **C constante**, **A×C** y **C×A** con **B constante**, **B×C** y **C×B** con **A constante**. La metodología de elaborar ambos tipos de gráficos es sugerida por [104], en atención a posibles anomalías en el comportamiento de los datos. Para ilustrar el procedimiento empleado en la elaboración del A×B, se muestra la tabla siguiente:

Tabla 87. Tabla para hacer un gráfico de interacciones A×B.

		<Dg>[=]μm			
		A=52nm			
B[%]		24,63	0,603	0,499	0,796
		49,26	0,641	0,481	0,503
B[%]		A=88nm			
		24,63	0,552	0,461	1,092
		49,26	0,736	0,653	1,013
					1,589
					0,920

La tabla anterior señala los datos necesarios para construir las dos rectas que son la base en la detección de la presencia de la **interacción A×B**. Para la gráfica, se tomaron los promedios de cada nivel de B. El gráfico resultante es:

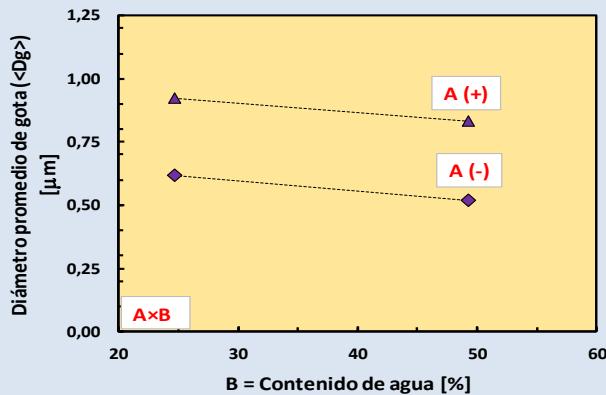


Figura 71. Gráfico de interacciones A×B.

El hecho que las rectas trazadas sean **esencialmente paralelas** indica que **no hay interacción A×B**. Para el gráfico análogo B×A, se tiene la siguiente Tabla:

Tabla 88. Tabla para hacer un gráfico de interacciones B×A.

A[nm]	<Dg>[μm]			
	B=24,63%			
52	0,603	0,499	0,796	0,577
88	0,552	0,461	1,092	1,589
A[nm]	B=49,26%			
	0,641	0,481	0,503	0,448
52	0,736	0,653	1,013	0,920
88				

Con estos datos, se puede elaborar la gráfica B×A:

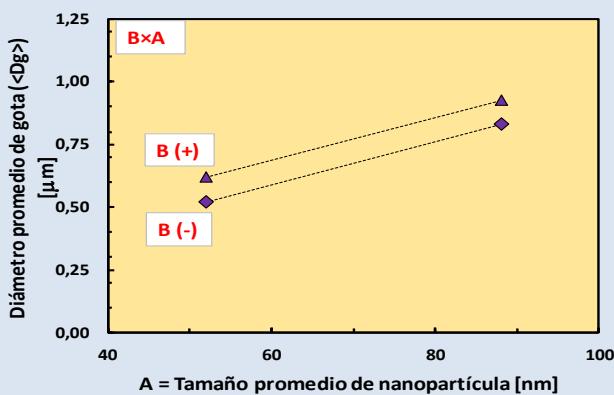


Figura 72. Gráfico de interacciones B×A.

La reciprocidad entre las dos gráficas define claramente que no existe una interacción entre las dos variables bajo las condiciones experimentales empleadas.

A continuación, se presentan los gráficos de la interacción $A \times C$ y su recíproco $C \times A$.

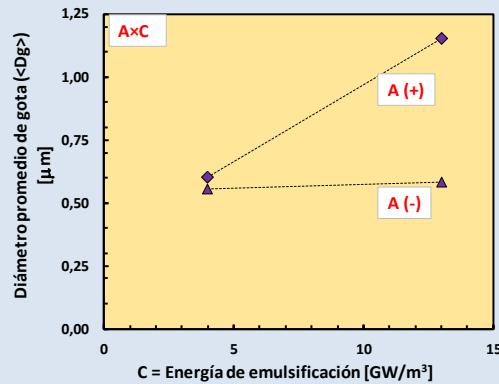


Figura 73a. Gráfico de la interacción $A \times C$

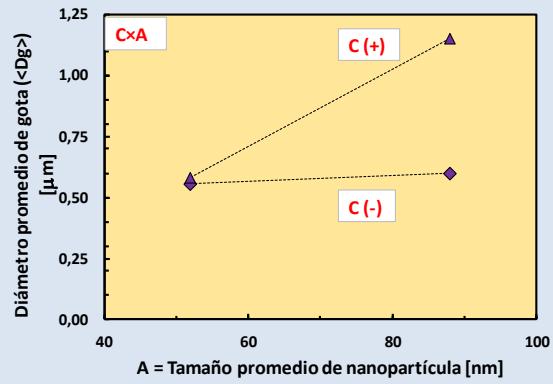


Figura 73b. Gráfico de su recíproco $C \times A$

Como las dos gráficas son casi iguales, no se detectan anomalías en el comportamiento de las variables. Por otro lado, el hecho que las dos **rectas se acerquen sin intersecarse en uno de sus extremos** indica que, bajo las condiciones en las que se efectuó el experimento, podría haber un cierto nivel de **interacción entre las dos variables, pero este no sería estadísticamente significativo bajo las condiciones del experimento**. De acuerdo con la literatura [95,97], este comportamiento sugiere una interacción no removible del modelo ANOVA. Esto implicaría que la interacción no desaparecería del modelo estadístico de los datos aun cuando se haga una transformación de los valores de la variable respuesta; e.g., sacar su raíz cuadrada [95,97] o que, como se expuso antes -página 185- las variables pueden tener una relación cuadrática entre sí. Por otro lado, la tendencia encontrada en los gráficos de interacción para A y C sugiere que una de las dos variables principales implicadas en el análisis tampoco tendría efecto **sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones** [47]. En adición, las gráficas anteriores revelan un **comportamiento sinérgico** [104] sin importar el orden en que se elaboren. Esto quiere decir, para este caso, que el **aumento** en la energía de emulsificación, C, **en cada uno de los niveles** del tamaño de las nanopartículas, A, llevó a un **aumento** en el diámetro promedio de gota; gráfico AxC. De manera recíproca, un aumento en el tamaño de las nanopartículas en cada nivel del contenido de agua; gráfico CxA, produjo un aumento en el diámetro promedio de gota de las emulsiones.

Los gráficos de la interacción BxC y su recíproco CxB se presentan a continuación:

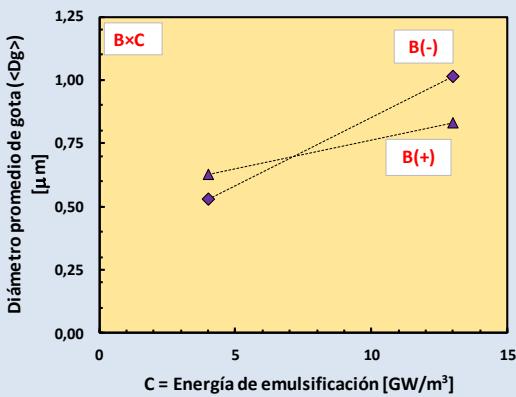


Figura 74a. Gráfico de la interacción B×C.

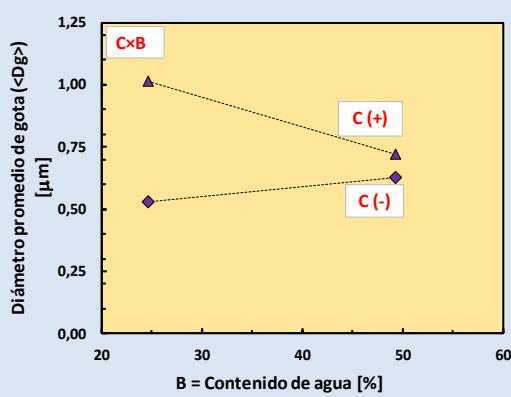


Figura 74b. Gráfico de la interacción C×B.

Para esta interacción, se presenta un **comportamiento sinérgico** para la interacción **B×C**, pero **antagónico** para **C×B**. El **comportamiento antagónico** en el gráfico **C×B** se evidencia en el hecho que la **variable respuesta**; diámetro promedio de gota, **aumentó** con el **aumento de la variable de entrada**: contenido de agua, cuando la **otra variable de entrada**: energía de emulsificación, estuvo en su **nivel bajo**, pero **disminuyó** con el **aumento** en el contenido de agua para cuando la energía de emulsificación estuvo en su **nivel alto**. Aunque, desde el punto de vista estadístico, se podría decir que la **interacción B×C no es removable** porque las curvas se cruzan, la tendencia en la gráfica **C×B** es señal de que el efecto de esta interacción sobre la variable respuesta es complejo de interpretar y se requeriría más experimentación y fundamentación teórica del fenómeno físico para aclarar su existencia. Por último, es interesante notar que esta interacción proviene de dos variables principales de las cuales solamente una; i.e., la **energía de emulsificación** tendría un efecto sobre la variable respuesta.

Finalmente, se elaboran gráficos para la interacción triple: **A×B×C, A×C×B, B×A×C, B×C×A, C×A×B y C×B×A**. Para ello, se requiere poner en el eje de las abscisas el producto de los niveles de las variables que aparecen como factores segundo y tercero en la interacción. De esta manera, las abscisas tendrán los productos: **B×C, C×B, A×C, C×A, A×B y B×A**. Para facilitar la construcción de los gráficos, se toma la convención: **(-1)** y **(+1)** para los valores de los niveles **Bajo** y **Alto** de cada variable. Los valores de la variable respuesta se asignarán entonces en concordancia con los productos planteados para el eje de las abscisas. Siguiendo este procedimiento, a continuación, se presenta una tabla base para graficar la interacción **A×B×C**:

Tabla 89. Tabla para hacer un gráfico de interacciones $A \times B \times C$.

		$\langle Dg \rangle [\mu\text{m}]$				
		A=52nm				
BxC	-1	0,796	0,641	0,577	0,481	
	1	0,603	0,503	0,499	0,448	
BxC		A=88nm				
		-1	1,092	0,736	1,589	0,653
		1	0,552	1,013	0,461	0,920

La construcción de tablas similares a la anterior permite obtener los seis gráficos requeridos:

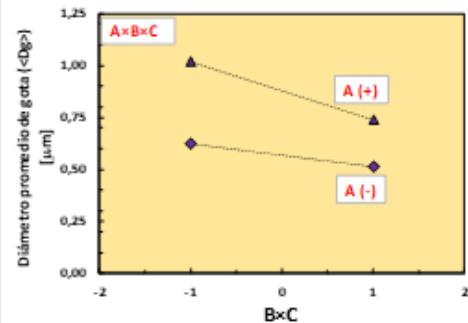


Figura 75a. Gráfico de interacciones $A \times B \times C$.

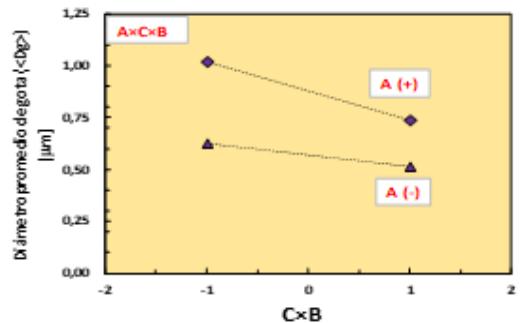


Figura 75b. Gráfico de interacciones $A \times C \times B$.

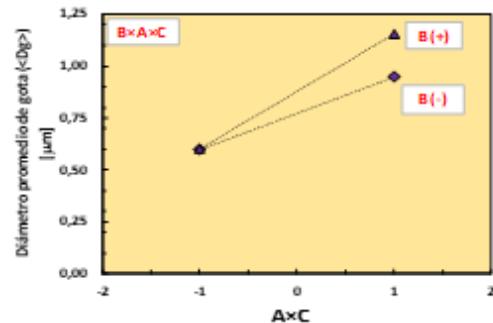


Figura 75c. Gráfico de interacciones $B \times A \times C$.

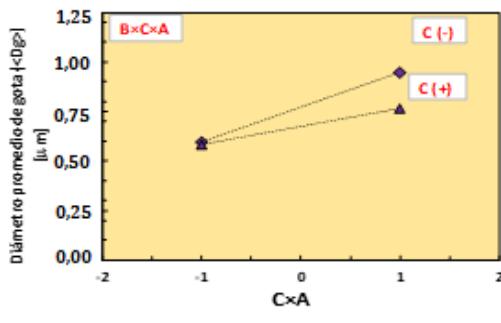


Figura 75d. Gráfico de interacciones $B \times C \times A$.

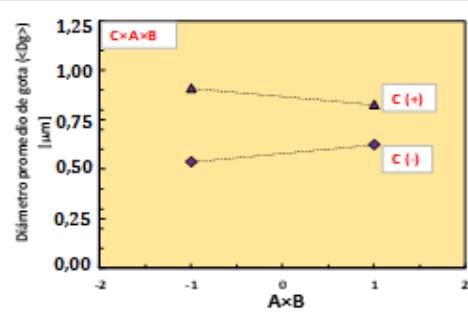


Figura 75e. Gráfico de interacciones $C \times A \times B$.

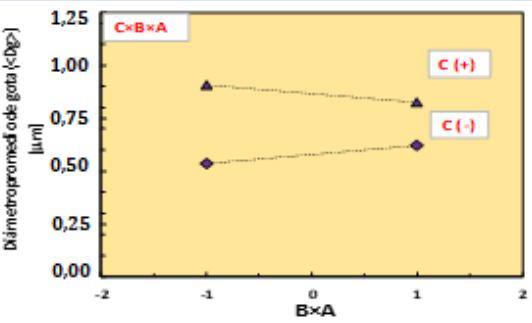


Figura 75f. Gráfico de interacciones $C \times B \times A$.

Una primera conclusión de los gráficos elaborados es que aquellas interacciones triples cuyo primer factor es el mismo tienen gráficos exactamente iguales; i.e., Gráfico $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C})$ = Gráfico $\mathbf{A} \times (\mathbf{C} \times \mathbf{B})$; Gráfico $\mathbf{B} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{C})$ = Gráfico $\mathbf{B} \times (\mathbf{C} \times \mathbf{A})$; y, Gráfico $\mathbf{C} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$ = Gráfico $\mathbf{C} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{A})$. Este hecho se pudo haber deducido *a priori* considerando que los resultados de los productos de los niveles (-1) y (+1) no se alteran con el orden en que se realice la operación; i.e., se cumple la propiedad conmutativa. Por otro lado, con excepción de la combinación $\mathbf{B} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{C})$, **ninguna de las gráficas** evidencia la existencia de una **triple interacción** entre las variables estudiadas.

El análisis gráfico de los resultados del experimento presentado lleva a las siguientes conclusiones:

- ✓ El tamaño promedio de las nanopartículas de sílice con las cuales se fabrican las nanopartículas Janus y la energía de emulsificación tendrían un efecto significativo sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones preparadas.
- ✓ Se puede descartar un posible efecto de la **interacción**; i.e., efecto no lineal conjunto, entre el tamaño promedio de las nanopartículas de sílice y el contenido de agua sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones.
- ✓ Es posible que haya un efecto no lineal; interacción, entre el tamaño promedio de las nanopartículas de sílice y la energía de emulsificación sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones. Sin embargo, este efecto es posiblemente removible del modelo estadístico de los datos provista alguna transformación de los mismos. Además, las tendencias gráficas registradas; en particular, el hecho que las curvas se tocan en un extremo sugiere que una de las dos variables principales implicadas en la interacción no tendría efecto sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones. En general, cuando este comportamiento se presenta, se requiere reforzar el análisis estadístico con pruebas analíticas como las que surgen de un ANOVA u otros. Más importante aún, es indispensable revisar los conceptos y la teoría detrás del fenómeno estudiado para dar un sentido físico al comportamiento encontrado por la vía estadística.

Es posible que exista un efecto no lineal del contenido de agua y la energía de emulsificación sobre el diámetro promedio de gota de las emulsiones. Sin embargo, la interpretación física de este efecto estadístico requiere un análisis profundo de la teoría

detrás del fenómeno e incluso realizar un nuevo conjunto de experimentos para lograr una interpretación más clara y rigurosa.

- ✓ Las tendencias gráficas para la interacción triple sugieren fuertemente que éstas no son significativas. El hecho que en los gráficos $B \times (A \times C)$ las curvas se toquen en un extremo puede relacionarse con que el contenido de agua de las emulsiones no parece afectar el tamaño promedio de gota de las emulsiones.

Los gráficos elaborados antes permitieron un análisis cualitativo de los diferentes efectos posibles de las variables de entrada y sus interacciones sobre el resultado del experimento realizado. Para reforzar la discusión de los resultados se requiere en adición aplicar un análisis cuantitativo de tales efectos. Para ello, se evaluarán los datos de acuerdo con las **metodologías especiales** que se han desarrollado para los **diseños 2^k** . Estas metodologías son, en general, un caso especial del **ANOVA** que se aplicó para los diseños factoriales generales y que sigue siendo válido para los experimentos 2^k . La ventaja de éstas es que los cálculos implicados son mucho más sencillos y rápidos de hacer.

EVALUACIÓN DEL MODELO ANOVA PARA DISEÑOS 2^k POR EL MÉTODO DE LOS CONTRASTES

A continuación, se ilustra una metodología para la evaluación del **modelo ANOVA** para datos derivados de un **diseño experimental 2^3** por el **método de los contrastes**. Esta metodología es fácilmente adaptable para diseños 2^k con $k = 2$ o $k > 3$. Por razones de brevedad, nos limitaremos a presentar los pasos concernientes a los cálculos de los **contrastos**, **efectos** y **sumas de cuadrados**. Los demás pasos de la metodología se incluyen en la continuación del ejemplo desarrollado en las páginas anteriores. Además, el lector puede consultar los libros de Montgomery [68] y Box et al. [25] para más detalles.

1. El primer paso para calcular los contrastes consiste en organizar los resultados del experimento de acuerdo con la **tabla de signos** correspondiente. Para un **diseño 2^3** , se tiene:

Tabla 90. Tabla de signos con resultados con códigos para los resultados y códigos de Yates para las pruebas experimentales en el caso de un diseño factorial 2^3 completo con n réplicas.

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Resultados	Código Yates
-	-	-	+	+	+	-	$y_{1111}, y_{1112}, \dots, y_{111n}$	(1)
+	-	-	-	-	+	+	$y_{2111}, y_{2112}, \dots, y_{211n}$	a
-	+	-	-	+	-	+	$y_{1211}, y_{1212}, \dots, y_{121n}$	b
-	-	+	+	-	-	+	$y_{1121}, y_{1122}, \dots, y_{112n}$	c
+	+	-	+	-	-	-	$y_{2211}, y_{2212}, \dots, y_{221n}$	ab
+	-	+	-	+	-	-	$y_{2121}, y_{2122}, \dots, y_{212n}$	ac
-	+	+	-	-	+	-	$y_{1221}, y_{1222}, \dots, y_{122n}$	bc
+	+	+	+	+	+	+	$y_{2221}, y_{2222}, \dots, y_{222n}$	abc

2. Las pruebas experimentales realizadas se nombran de acuerdo con los códigos de Yates. Se calculan las sumas de los resultados de cada experimento. De esta manera, por ejemplo, la suma de los resultados del experimento (1) es igual a $y_{1111} + y_{1112} + \dots + y_{111n}$. En símbolos:

$$(1) = \sum_{l=1}^n y_{111l} . \text{ En concordancia, } a = \sum_{l=1}^n y_{211l} ; b = \sum_{l=1}^n y_{121l} ; b = \sum_{l=1}^n y_{112l} ; ab = \sum_{l=1}^n y_{221l} ;$$

$$ac = \sum_{l=1}^n y_{212l} ; bc = \sum_{l=1}^n y_{122l} ; abc = \sum_{l=1}^n y_{222l} .$$

3. Con las sumas mostradas en (2), se calculan los contrastes. Un **contraste** es, en esencia, una comparación entre todos los resultados obtenidos para cada una de las variables principales del experimento y sus combinaciones. Para el cálculo, se **suman** los resultados de cada experimento **de acuerdo con los signos de la columna** de la variable o interacción que se está evaluando. Por brevedad, se asumirá que **Contraste Factor-X = Factor-X**. Donde, X representa cualquier variable del diseño y cualquiera de las interacciones entre estas. Para el **diseño 2^3** , se tiene: $A = [a + ab + ac + abc] - [(1) + b + c + bc]$; $B = [b + ab + bc + abc] - [(1) + a + c + ac]$; $C = [c + ac + bc + abc] - [(1) + a + b + ab]$; $AB = [c + ab + abc + (1)] - [a + b + ac + bc]$; $AC = [b + ac + abc + (1)] - [a + c + ab + ac]$; $ABC = [a + b + c + abc] - [(1) + ab + ac + bc]$.

4. Una vez se calculan los contrastes, se pueden calcular los efectos de las variables principales y de sus interacciones, de acuerdo con la expresión: $Efecto_{Factor-X} = \bar{y}_{(Factor-X)^+} - \bar{y}_{(Factor-X)^-}$. Donde, $\bar{y}_{(Factor-X)^+}$ y $\bar{y}_{(Factor-X)^-}$ son los promedios de los resultados cuando la variable analizada está en sus niveles Alto y Bajo, respectivamente. Para las interacciones, los efectos se pueden expresar como: $Efecto_{Factor-X} = \frac{1}{2}(\bar{y}_{(Factor-X)^+} - \bar{y}_{(Factor-X)^-})$. Con base en estas ecuaciones, se puede demostrar (ver [68]) que para un **diseño 2^k**:

$$Efecto_A = \bar{y}_{(Factor-X)^+} - \bar{y}_{(Factor-X)^-} = \frac{A}{2^{k-1}n} ; Efecto_B = \frac{B}{2^{k-1}n} ; Efecto_C = \frac{C}{2^{k-1}n} ;$$

$$Efecto_{AB} = \frac{AB}{2^{k-1}n}; Efecto_{AC} = \frac{AC}{2^{k-1}n}; y, Efecto_{ABC} = \frac{ABC}{2^{k-1}n}.$$

Es importante notar que tanto los **contrastos** como los **efectos** pueden tener **valores negativos**. Para los efectos de las **variables principales**, cuando éstos tienen **signo negativo** se interpretan como el **aumento de nivel en la variable de entrada causa una disminución en la variable respuesta**. Por supuesto, lo contrario sucede cuando el signo del efecto es positivo; i.e., la variable respuesta aumenta con el aumento de nivel de la variable de entrada. Para los efectos de las interacciones, la interpretación del signo de los efectos es un poco más compleja y se analiza en el marco del desarrollo del ejemplo que se da después de esta sección. El **cálculo de los efectos no corresponde a si éstos tienen o no significancia estadística** en el modelo ANOVA, pero, una comparación de sus magnitudes da una impresión preliminar de si pueden o no serlo. Finalmente, se debe decir que para desarrollar los cálculos de prueba del modelo **ANOVA, no es necesario calcular los efectos**.

Una vez se han calculado los contrastes, las sumas de cuadrados se determinan con la expresión general: $SS_{Factor-X} = \frac{(Factor-X)^2}{2^k n}$. Donde, para el caso **2³**, se tiene: $SS_{Factor-X} = \frac{(Factor-X)^2}{8n}$. Los pasos restantes de la metodología son los mismos que para cualquier otro diseño factorial. Después de determinar qué términos del modelo ANOVA son significativos estadísticamente, se comprueban los supuestos del modelo como es costumbre. Además, los resultados obtenidos por el modelo ANOVA deben compararse con las conclusiones sacadas del análisis gráfico y verificar su concordancia. En caso de hallar discrepancias, se deben revisar las mismas considerando tanto los fundamentos estadísticos de los métodos como los principios conceptuales y teóricos del experimento.

A continuación, se ilustra la aplicación del método de contrastes para el desarrollo de un modelo ANOVA del experimento de Lizarazo y Núñez [107] analizado antes con gráficas.

Ejemplo: efecto de las variables de preparación de emulsiones de agua y aceite basadas en nanopartículas Janus sobre sus propiedades fisicoquímicas: análisis vía construcción de un modelo ANOVA

Los datos recopilados con este experimento fueron:

A[=]nm	B[=]%			
	24,63(-)		49,26(+)	
	C[=]GW/m ³	4(-)	C[=]GW/m ³	13(+)
<Dg>[μm]				
52(-)	0,603 0,499	0,796 0,577	0,641 0,481	0,503 0,448
88(+)	0,552 0,461	1,092 1,589	0,736 0,653	1,013 0,920

Para este experimento, el modelo **ANOVA de efectos fijos** adoptado es.

$$\bar{D}_{g_{ijkl}} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau \times \beta)_{ij} + (\tau \times \gamma)_{ik} + (\beta \times \gamma)_{jk} + (\tau \times \gamma \times \beta)_{ijk} + \xi_{ijkl}.$$

Donde, $\tau_i = Efecto_A$, $\beta_j = Efecto_B$; $\gamma_k = Efecto_C$; $(\tau \times \beta)_{ij} = Efecto_{AB}$;

$(\tau \times \gamma)_{ik} = Efecto_{AC}$; $(\beta \times \gamma)_{jk} = Efecto_{BC}$; $(\tau \times \gamma \times \beta)_{ijk} = Efecto_{ABC}$.

Para el modelo, se probarán hipótesis sobre cada uno de los efectos descritos. Para los cálculos, se aplica el método de los contrastes así:

- La Tabla de Signos con los resultados del experimento y las sumas es:

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Resultados	Código Yates
-	-	-	+	+	+	-	0,603 + 0,499 = 1,102	(1)
+	-	-	-	-	+	+	0,552 + 0,461 = 1,103	a
-	+	-	-	+	-	+	0,641 + 0,481 = 1,122	b
-	-	+	+	-	-	+	0,796 + 0,577 = 1,373	c
+	+	-	+	-	-	-	0,736 + 0,653 = 1,389	ab
+	-	+	-	+	-	-	1,092 + 1,589 = 2,681	ac
-	+	+	-	-	+	-	0,503 + 0,448 = 0,951	bc
+	+	+	+	+	+	+	1,013 + 0,920 = 1,933	abc

2. Con base en la tabla anterior, se calculan los contrastes:

$$A = [1.013 + 1.389 + 2.681 + 1.933] - [1.102 + 1.122 + 1.373 + 0.951] = 2.468$$

$$B = [1.122 + 1.389 + 0.951 + 1.933] - [1.102 + 1.013 + 1.373 + 2.681] = -0.774$$

$$C = [1.373 + 2.681 + 0.951 + 1.933] - [1.102 + 1.013 + 1.122 + 1.389] = 2.312$$

$$AB = [1.102 + 1.373 + 1.389 + 1.933] - [1.013 + 1.122 + 2.681 + 0.951] = 0.030$$

$$AC = [1.102 + 1.122 + 2.681 + 1.933] - [1.013 + 1.373 + 1.389 + 0.951] = 2.112$$

$$BC = [1.102 + 1.013 + 0.951 + 1.933] - [1.122 + 1.373 + 1.389 + 2.681] = -1.566$$

$$ABC = [1.013 + 1.122 + 1.373 + 1.933] - [1.102 + 1.389 + 2.681 + 0.951] = -0.682$$

Los efectos correspondientes son:

$$\begin{aligned} Efecto_A &= \frac{A}{4n} = \frac{2,468}{8} = 0,3085 ; \quad Efecto_B = \frac{B}{4n} = \frac{-0,774}{8} = -0,09675 ; \quad Efecto_C = \\ &\frac{2,312}{8} = 0,289 ; \quad Efecto_{AB} = \frac{0,030}{8} = 0,00375 ; \quad Efecto_{AC} = \frac{2,112}{8} = 0,264 ; \quad Efecto_{BC} = \\ &\frac{-1,566}{8} = -0,19575 ; \quad Efecto_{ABC} = \frac{-0,682}{8} = -0,08525. \end{aligned}$$

Los resultados de los cálculos efectuados permiten afirmar lo siguiente:

- ✓ El diámetro de gota de las emulsiones (variable respuesta \bar{D}_g) aumenta con el diámetro de las nanopartículas de sílice (A) y con la energía de emulsificación (C). En contraste, \bar{D}_g disminuye con el aumento el aumento en el contenido de agua. Los valores netos de los efectos; i.e., sus valores absolutos, siguieron el orden: $Efecto_A > Efecto_C >> Efecto_B$. Esto permite pensar *a priori* que el contenido de agua de las emulsiones no tendrá una influencia significativa sobre el diámetro promedio de gota. Esto coincidiría con la gráfica de efectos principales de B ([pág. 207](#)).

Los valores netos de los efectos de las interacciones entre las variables principales mostraron que $Efecto_{AC} > Efecto_{BC} >> Efecto_{ABC} > Efecto_{AB}$. De la misma manera que para los efectos principales, se podría pensar que los efectos de las interacciones ABC y AB no serán significativos. Para AB esto coincide plenamente con los gráficos de interacciones obtenidos antes ([pág. 209](#)). Para ABC, hay que recordar que, con excepción de los gráficos $B \times A \times C$ y $B \times C \times A$, los gráficos de esta interacción sugieren que no es significativa. Sin embargo, ante la duda es mejor completar los cálculos del análisis del modelo ANOVA antes de llegar a una conclusión al respecto.

3. Usando los contrastes se calculan rápidamente las sumas de cuadrados de cada uno de los factores del modelo:

$$SS_A = \frac{(A)^2}{2^k n} = \frac{(2,468)^2}{16} \approx 0,3807; SS_B = \frac{(B)^2}{2^k n} = \frac{(-0,09675)^2}{16} \approx 0,0374;$$

$$SS_C = \frac{(2,312)^2}{16} \approx 0,3374; SS_{AB} = \frac{(0,030)^2}{16} \approx 5,63 \times 10^{-5}; SS_{AC} = \frac{(2,112)^2}{16} \approx 0,2788;$$

$$SS_{BC} = \frac{(-1,566)^2}{16} \approx 0,1533; SS_{ABC} = \frac{(-0,682)^2}{16} \approx 0,0291.$$

La suma total de cuadrados y la suma de cuadrados del error se calculan como de costumbre:

$$SS_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{(y_{...})^2}{2^k n} \approx 1,3925 ; SS_{Error} = SS_T - (\sum_{p=A}^{ABC} SS_{Factor-Xp}) \approx 0,1791.$$

4. Los pasos que siguen son los mismos que para cualquier diseño factorial. En general, puede demostrarse que los **grados de libertad de los factores** considerados en un diseño 2^k son: $v_{Factor-Xp} = 1$; para cada factor Xp ; $v_{Totales} = (2^k n) - 1$; $y, v_{Error} = 2^k(n - 1)$. Así, para este caso se tiene: $v_{Totales} = (2^3 \times 2) - 1 = 15$ y $v_{Error} = 2^3(2 - 1) = 8$. Con los grados de libertad obtenidos se calculan los promedios de las sumas de cuadrados. Para los diseños 2^k , los MS de cada factor; excepto el error, son iguales a las sumas de cuadrados respectivas.

$$MS_{Factor-Xp} = \frac{SS_{Factor-Xp}}{v_{Factor-Xp}} = \frac{SS_{Factor-Xp}}{1} \quad y \quad MS_{Error} = \frac{SS_{Error}}{v_{Error}} = \frac{SS_{Error}}{2^k(n-1)} . \quad De \quad esta \quad manera, \quad MS_A = SS_A \approx 0,3870 ; MS_B \approx 0,0374 ; MS_C \approx 0,3341 ; MS_{AB} \approx 5,63 \times 10^{-5} ; MS_{AC} \approx 0,2788 ; MS_{BC} \approx 0,1533 ; MS_{ABC} \approx 0,0291 ; MS_{Error} \approx 0,0224.$$

Los valores F son:

$$F_{1,8}^A \approx 17,00 ; F_{1,8}^B \approx 1,672 ; F_{1,8}^C \approx 14,92 ; F_{1,8}^{AB} \approx 2,51 \times 10^{-3} ; F_{1,8}^{AC} \approx 12,45 ; F_{1,8}^{BC} \approx 6,84 ; F_{1,8}^{ABC} \approx 1,30.$$

Para estos valores F, los valores-p respectivos son: $valor - p(F_{1,8}^A) \approx 3,33 \times 10^{-3}$; $valor - p(F_{1,8}^B) \approx 0,23$; $valor - p(F_{1,8}^C) \approx 4,79 \times 10^{-3}$; $valor - p(F_{1,8}^{AB}) \approx 0,96$; $valor - p(F_{1,8}^{AC}) \approx 7,75 \times 10^{-3}$; $valor - p(F_{1,8}^{BC}) \approx 0,031$; $valor - p(F_{1,8}^{ABC}) \approx 0,29$

Los valores obtenidos llevan a la conclusión de que los **factores A, C, AxB y BxC tienen efecto significativo si se compara con $\alpha = 0,05$** . Por tanto, el **modelo ANOVA** respectivo es: $\bar{D}_{g_{ijkl}} = \mu + \tau_i + \gamma_k + (\tau \times \gamma)_{ik} + (\beta \times \gamma)_{jk} + \xi_{ijkl}$. Como es usual, se deben comprobar los supuestos de este modelo a partir de un análisis de sus residuales. Para ello, $\mu = \bar{D}_{g_{....}}$, $\hat{\tau}_i = \bar{D}_{g_{i...}} - \bar{D}_{g_{....}}$; $\hat{\gamma}_k = \bar{D}_{g_{...k}} - \bar{D}_{g_{....}}$; $(\hat{\tau} \times \hat{\gamma})_{ik} = \bar{D}_{g_{i*k}} - \hat{\tau}_i - \hat{\gamma}_k - \bar{D}_{g_{....}}$; $(\hat{\beta} \times \hat{\gamma})_{jk} = \bar{D}_{g_{*jk}} - \hat{\beta}_j - \hat{\gamma}_k - \bar{D}_{g_{....}}$. De esta manera, el gráfico para probar

el supuesto de normalidad obtenido es:

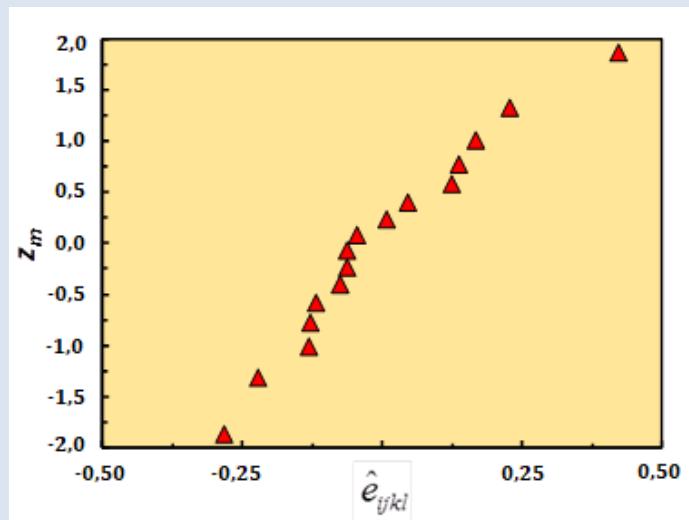


Figura 76. Gráfico de normalidad.

El gráfico construido, aunque lineal, demuestra cierta desviación de los datos frente a la función de distribución de probabilidad normal. Pero, esto no es materia de mayor preocupación. A continuación, se analizan también los supuestos de varianza constante e independencia del error. Para el supuesto de varianza constante, se tienen los siguientes gráficos:

Para los promedios del tamaño de partícula de la sílice, A:

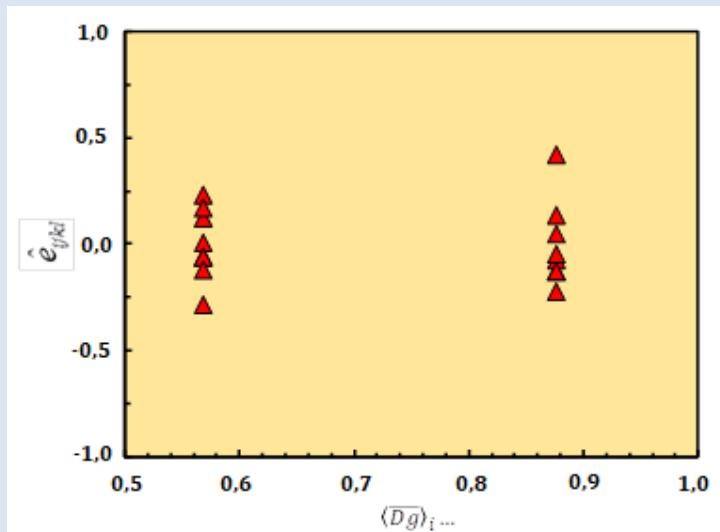


Figura 77. Gráfico del supuesto de varianza constante para los niveles de A.

Para los promedios del contenido de agua de las emulsiones, B:

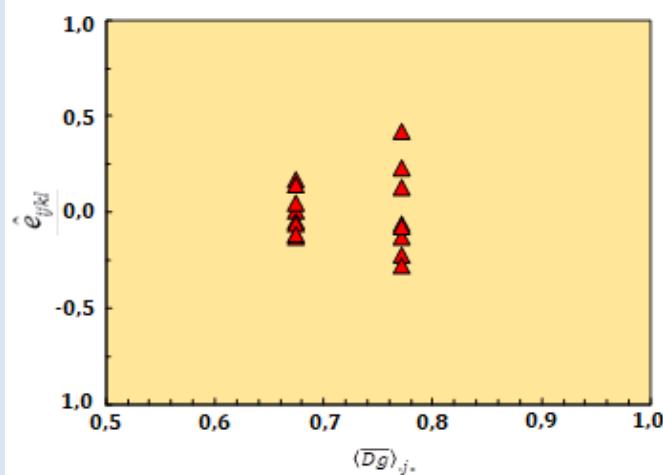


Figura 78. Gráfico del supuesto de varianza constante para los niveles de B.

Y, para los promedios de la energía de emulsificación, C:

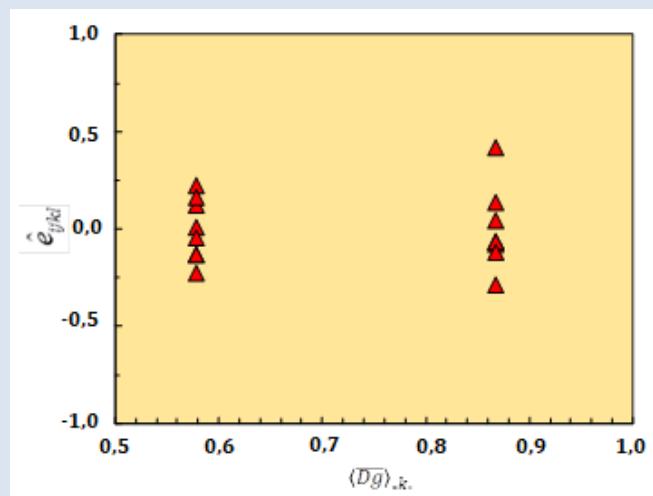


Figura 79. Gráfico del supuesto de varianza constante para los niveles de C.

Aunque los tres gráficos parecen satisfactorios para el supuesto de varianza constante, el gráfico para los promedios B parece indicar un cambio en la varianza cuando se comparan los dos niveles de la variable. Sin embargo, puede aceptarse que el supuesto de varianza se cumple de manera satisfactoria. Para el supuesto de independencia del error, se obtiene el gráfico siguiente, considerando el orden de ejecución de los experimentos (datos disponibles en: [107]):

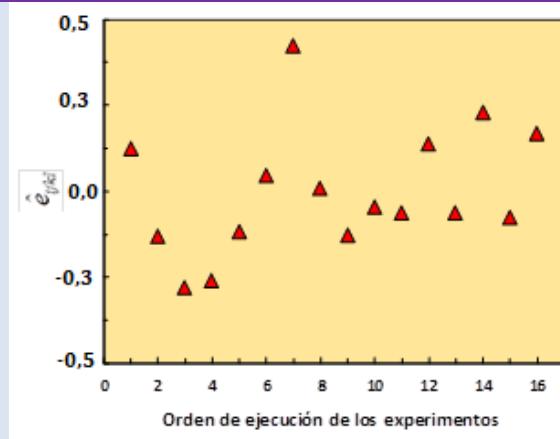


Figura 80. Gráfico para el supuesto de independencia de la varianza.

Este gráfico no revela la existencia de variaciones particulares del error en función del orden de ejecución del experimento. Dados los resultados del análisis de residuales, **puede aceptarse el modelo ANOVA** como apropiado para describir los datos experimentales. Para finalizar, se puede decir, en general, que el análisis gráfico concuerda satisfactoriamente con el modelo ANOVA obtenido.

EJERCICIOS

1. Retomando los datos de Aggarwal et al. [105] -Pág. 198:

Orden de ejecución de los experimentos	Volumen (mL)	T(°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
16	10	120	24	99,90
15	5	120	24	99,56
8	10	120	8	99,43
14	10	120	24	99,13
6	10	120	8	98,64
7	5	120	8	98,01
13	5	120	24	94,09
12	10	90	24	89,79
10	10	90	24	86,01
5	5	120	8	82,59
11	5	90	24	80,43
4	10	90	8	79,78
2	10	90	8	73,47
3	5	90	8	73,47
9	5	90	24	66,44
1	5	90	8	57,14

Realice un análisis estadístico completo de los resultados obtenidos por estos autores de acuerdo con la siguiente metodología:

- (a) Elabore gráficos de cajas y bigotes para las variables principales y compárelas con gráficas de efectos principales. ¿Qué concluye?
- (b) Haga gráficos de interacciones entre las tres variables estudiadas. Con estas gráficas, determine si existen interacciones entre las variables estudiadas.
- (c) Desarrolle un modelo ANOVA para los datos presentados y evalúe con él los efectos de las variables del diseño y sus interacciones sobre la variable respuesta. Compare y discuta los resultados obtenidos por los métodos gráfico y ANOVA. Realizar un análisis de varianza que permita corroborar los resultados del inciso (1). Presente el modelo final obtenido.
- 2.** Un investigador decide probar la robustez de los análisis estadísticos que se hacen sobre los diseños de experimentos. De esta manera, se propone analizar los datos provenientes de uno de los proyectos de clase del curso de Análisis de Variables de Proceso realizado en el primer semestre de 2017. En este proyecto, Estupiñán et al. (*Informe de proyecto de clase, 2017*) decidieron investigar el efecto de los cambios en el tipo de aceite base, la mezcla de esencias y la concentración de la mezcla de esencias sobre el pH final de perfumes elaborados por ellos mismos. La metodología planteada por el investigador consiste primero en considerar los resultados del experimento de los autores como si correspondieran a un diseño 2^3 de una única réplica de acuerdo con la siguiente tabla:

Tipo de aceite base (A)	Mezcla de esencias (B)			
	Mezcla 1		Mezcla 2	
	Concentración			
	20%	8%	20%	8%
pH				
Almendras	5,343	5,479	4,909	5,114
Coco	5,331	5,461	4,657	4,869

- (a) Teniendo en cuenta que en este caso no se hizo sino una única réplica del experimento; haga un análisis gráfico de los datos para determinar si existen efectos de las variables y de sus combinaciones (i.e., interacciones) sobre los resultados obtenidos. Utilice gráficos de efectos principales e interacciones para su análisis. Para los efectos principales, use intervalos de confianza del 95% para la media como barras de error de los gráficos.

- (b) En una segunda etapa, el investigador decidió tomar en cuenta las réplicas efectuadas por los autores del experimento en su análisis, de acuerdo con la siguiente tabla:

Tipo de aceite base (A)	Mezcla de esencias (B)			
	Mezcla 1		Mezcla 2	
	Concentración			
	20%	8%	20%	8%
pH				
Almendras	5,343	5,479	4,909	5,114
	5,286	5,484	4,82	4,966
	5,256	5,499	4,836	5,165
Coco	5,215	5,243	4,656	4,668
	5,331	5,461	4,657	4,869
	5,281	5,444	4,658	4,718

Para este caso, utilice tanto el método gráfico de análisis como el basado en un modelo ANOVA para definir la existencia de efectos de las variables principales y sus combinaciones sobre la variable respuesta. Compare y discuta las diferencias entre las conclusiones del ANOVA realizado con lo obtenido gráficamente. Compare además las conclusiones de los análisis hechos en este punto con las conclusiones de punto anterior.

- (c) En la última fase de su estudio, el investigador decide agregar artificialmente* un tercer nivel a una de las variables del experimento, de acuerdo con la siguiente tabla:

Tipo de aceite base (A)	Mezcla de esencias (B)			
	Mezcla 1		Mezcla 2	
	Concentración			
	20%	8%	20%	8%
pH				
Almendras	5,343	5,479	4,909	5,114
	5,286	5,484	4,82	4,966
	5,256	5,499	4,836	5,165
Coco	5,215	5,243	4,656	4,668
	5,331	5,461	4,657	4,869
	5,281	5,444	4,658	4,718
Coco-B	5,286	4,659	3,996	4,778
	6,321	6,001	4,658	5,681
	5,002	5,866	6,001	5,000

Repita el análisis del modelo ANOVA para este caso y compare sus resultados con los obtenidos en los incisos anteriores. ¿Qué observa?

*Nota: ciertamente, las medidas de pH presentadas por los autores de este proyecto generan desconfianza puesto que se llevaron a cabo con tiras de pH cuya precisión no alcanza el nivel reportado por los autores.

CAPÍTULO X

COMPENDIO DE ALGUNOS ANÁLISIS SUPLEMENTARIOS PARA DISEÑOS ESTADÍSTICOS DE EXPERIMENTOS

Este capítulo es un compendio de análisis suplementarios para los diseños estadísticos de experimentos que se han discutido. La metodología del capítulo consiste en presentar una serie de interrogantes que ilustran varios tipos de análisis suplementarios para diseños de experimentos. La solución a estos interrogantes se presentará mediante un ejemplo ilustrativo.

Interrogante: Un ANOVA puede detectar si un número determinado de factores afecta los resultados de un experimento o proceso. Sin embargo, el análisis no indica qué niveles de los factores estudiados afectan el resultado. ¿Qué se puede hacer?

Respuesta: Existen varios métodos que permiten saber cuáles niveles de una variable de entrada tienen un efecto significativo sobre los resultados de un experimento. El lector puede referirse a los libros de Montgomery [34,68], Navidi [26] y Winer [91] para consultar la múltiples opciones que existen. De entre ellos, aquí referenciamos la utilidad de hacer una comparación gráfica directa basada en diagramas de cajas y bigotes para cada uno de los niveles de las variables de entrada del experimento, tal como se evidenció en el ejemplo de la página 180, y los métodos de Tukey [108] y Tukey-Kramer [109] para poder determinar qué niveles de la variable de entrada tienen un efecto sobre la variable respuesta de un experimento. El método de Tukey está basado en el uso de la llamada **distribución de rango estudiantizado (Q)** que permite analizar estadísticamente la relación **$Q = \text{"rango de un grupo de medias"}/\text{"error estándar -ErEs-"}$** para determinar si una pareja de medias difiere significativamente. Para su aplicación práctica, se debe estimar el estadístico **$q = \text{"Rango de promedios"}/\text{"ErEs del experimento"}$** . El estadístico anterior sigue una **distribución Q** que está parametrizada al respecto de las **k poblaciones** (con sus **k medias**) de las cuales se realizó el muestreo y el **número de grados de libertad del error estándar**. Por lo tanto, el cálculo de un valor crítico para la distribución **Q**, **$Q_{crít}$** , requiere definir un valor de Error tipo I y saber **k** y el número de grados de libertad del error estándar respectivo; i.e., **$Q_{crít} = q_{\alpha, k, G.L. \text{ del ErEs}}$** . Los valores **$Q_{crít}$** están tabulados en diversos textos [34,68,91] y en Internet (e.g., <https://www2.stat.duke.edu/courses/Spring98/sta110c/qtable.html>) [110]. Los métodos de

Tukey y Tukey-Kramer, también llamados **pruebas de diferencia honestamente significativa (HSD**, por su abreviatura en inglés), tienen la ventaja de que pueden comparar pares de medias sin amplificar la magnitud del Error tipo I de acuerdo con la relación $1 - (1 - \alpha)^k$ que se presentó antes, página 112. La diferencia entre las pruebas **HSD de Tukey** y **Tukey-Kramer** es que la primera se hace para muestreos con igual número de réplicas en cada nivel de la(s) variable(s) de entrada; i.e., muestreos homogéneos, y la segunda es para muestreos con diferentes números de réplicas en cada nivel de la(s) variable(s) de entrada; i.e., muestreos heterogéneos. En general, el cálculo del **Error Estándar** está basado en el cálculo de una **desviación estándar ponderada**, $\widehat{\sigma}_\varepsilon$, del experimento que se haga. Así las cosas, si se quiere probar la hipótesis de si dos medias de un diseño de experimentos son significativamente diferentes, se compararán sus promedios de acuerdo con las relaciones: $|\bar{y}_a - \bar{y}_b| > q_{\alpha;k;\nu} \frac{\widehat{\sigma}_\varepsilon}{\sqrt{n}}$, **prueba HSD de Tukey**, y $|\bar{y}_a - \bar{y}_b| > \frac{q_{\alpha;k;\nu}}{\sqrt{2}} \widehat{\sigma}_\varepsilon \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}$, **prueba HSD de Tukey-Kramer**. Donde, **a** y **b** designan los niveles por comparar y **n** es el número de réplicas de los niveles mencionados. En todos los casos, si se cumplen las relaciones mencionadas, se dirá que existe una diferencia estadística significativa entre las medias μ_a y μ_b de los niveles experimentales estudiados. De manera alternativa, se dirá que existe una diferencia estadística significativa entre μ_a y μ_b si el **valor-p** asociado con el estadístico **q** es menor que cierto valor **α** . Es importante decir que estas pruebas deben cumplir los mismos supuestos que un ANOVA. A continuación, se muestra un ejemplo ilustrando la aplicación de estas pruebas.

Ejemplo: Aplicación de la prueba de Tukey

Use la prueba HSD de Tukey para determinar cuál es el tipo de corteza que permite una mayor recuperación de taninos del ejemplo de la página 118. Los datos eran:

Tipo de Corteza		
Pino	Caracolí	Roble
94,6	95,2	94,3
94,7	94,9	94,4
94,6	95,1	94,5
94,8	95,0	94,3
Promedios	94,7	95,1
		94,4

Rta/ En este ejemplo, los diagramas de cajas y bigotes, página 121, mostraron que la corteza de caracolí permitía la recuperación de un mayor porcentaje de taninos. La prueba de Tukey servirá para corroborar esta conclusión.

Para aplicar la prueba de Tukey se puede calcular el estadístico $q_{k,v} = \frac{|\bar{y}_a - \bar{y}_b| \sqrt{n}}{\hat{\sigma}_\epsilon}$ y hallar el **valor-p** asociado con este. En un experimento A¹, $\hat{\sigma}_\epsilon = \sqrt{MSE}$, $k = 3$ (niveles), $v = v_{\text{Error}} = 9$. Este valor se calculó con el ANOVA, cuya tabla es:

Factor	SS	v	MS	F	Valor-p
Tipo de corteza	0,915	2	0,458	39,214	3,60E-05
Error	0,105	9	0,012		
Total	1,020	11			

La aplicación de la prueba HSD de Tukey, se puede resumir en la tabla que sigue:

Promedios	94,7	95,1	94,4	
Parejas	Δprom.	q _{3,9}	Valor-p	Sign(99%)
Pino-Caracolí	0,4	6,9437	2,16E-03	Sí
Pino-Roble	0,3	5,5549	8,75E-03	Sí
Caracolí-Roble	0,7	12,4986	2,64E-05	Sí

En la tabla, los valores-p se calcularon con la función QDIST($q_{3,9}, 3,9$) que está disponible con el Complemento Real Statistics [94]. Los mismos valores resultan de utilizar la calculadora en línea [111]: <https://keisan.casio.com/exec/system/15184848911695>.

Interrogante: ¿Cómo se puede transformar el modelo ANOVA en un modelo de regresión?

Respuesta: El método para transformar un modelo ANOVA en un modelo de regresión depende del tipo de diseño experimental que se haya hecho. Dados los alcances de este libro, nos centraremos en discutir cómo transformar los modelos ANOVA de efectos fijos en modelos de regresión. Para ello, es menester aclarar que los modelos ANOVA siempre asimilan las variables de entrada de un experimento a variables cualitativas tipo indicador. Estas últimas pueden codificarse con valores como -1, 0 ó 1 que designan los niveles de las variables de entrada del experimento. Así las cosas, por ejemplo, si cierto experimento se realiza cambiando la temperatura en tres niveles, para el modelo ANOVA estos tres niveles se harán equivalentes a los códigos -1, 0 y 1. Esta es una de las razones por la cual es mejor codificar las variables en el diseño estadístico de experimentos. A continuación, se desarrollan dos ejemplos que ilustran cómo transformar un modelo ANOVA de efectos fijos en un modelo de regresión.

Ejemplo: desarrollo de un modelo de regresión para un diseño 3¹

Convertir el modelo ANOVA de efectos fijos del diseño 3¹ para el análisis de recuperación de taninos de cortezas de árboles del ejemplo anterior en un modelo de regresión.

Rta/ Para empezar, se determinó que el modelo ANOVA de efectos fijos para este experimento es: $y_{i,j} = \mu_{\%R-tan} + \tau_i^{corteza} + \xi_{i,j}$. Para simplificar la notación, expresaremos el modelo como: $y_{i,j} = \mu + \tau_i + \xi_{i,j}$. Aquí, $i = 1$ (Pino), 2 (Caracolí), 3 (Roble) y $j = 1, 2, 3$ y 4 . El procedimiento para transformar este modelo en uno de regresión está basado en lo presentado por Montgomery [68]. El modelo de regresión equivalente al modelo ANOVA es: $y_{i,j} = \beta_0 + \beta_1 x_{1,j} + \beta_2 x_{2,j} + \xi_{i,j}$. Donde, las variables de regresión $x_{1,j}$ y $x_{2,j}$ se definen así:

$$x_{1,j} = \begin{cases} 1 & \text{si el resultado } j \text{ es del nivel 1} \\ 0 & \text{para otros niveles} \end{cases}$$

$$x_{2,j} = \begin{cases} 1 & \text{si el resultado } j \text{ es del nivel 2} \\ 0 & \text{para otros niveles} \end{cases}$$

Con estas definiciones, se nota lo siguiente:

- (i) Las variables del modelo de regresión son los niveles de la variable respuesta.
- (ii) El número de variables del modelo de regresión es igual al número de niveles (**K**) menos uno.
- (iii) El modelo de regresión comprende entonces **k ecuaciones**. Para el caso de este ejemplo, hay tres ecuaciones:

$$y_{1,j} = \beta_0 + \beta_1 + \xi_{1,j}$$

$$y_{2,j} = \beta_0 + \beta_2 + \xi_{2,j}$$

$$y_{3,j} = \beta_0 + \xi_{3,j}$$

Deben hallarse los valores de los parámetros β_0 , β_1 y β_2 .

Comparando el modelo de regresión puestos en (iii) con el modelo ANOVA, se puede deducir que:

$$\beta_0 = \mu_3 = \mu + \tau_3$$

$$\beta_1 = \mu_1 - \mu_3 = \tau_1 - \tau_3$$

$$\beta_2 = \mu_2 - \mu_3 = \tau_2 - \tau_3$$

Esto se puede generalizar para **a** niveles del diseño experimental como:

$$\beta_0 = \mu_a = \mu + \tau_a$$

$$\beta_i = \mu_i - \mu_a = \tau_i - \tau_a, \text{ con } i = 1, 2, \dots, a-1$$

Los efectos del modelo ANOVA se estiman a partir de las diferencias entre los promedios de los resultados cada nivel del diseño y el promedio global:

$$\check{\tau}_1 = \bar{y}_{1\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} \approx 94,68 - 94,70 \approx -0,02$$

$$\check{\tau}_2 = \bar{y}_{2\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} \approx 95,05 - 94,70 \approx 0,35$$

$$\check{\tau}_3 = \bar{y}_{3\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} \approx 94,38 - 94,70 \approx -0,32$$

Con estos valores, los parámetros del modelo de regresión son:

$$\check{\beta}_0 = \check{\mu} + \check{\tau}_3 \approx \bar{y}_{\cdot\cdot} + \check{\tau}_3 \approx 94,70 - 0,32 \approx 94,38$$

$$\check{\beta}_1 = \check{\tau}_1 - \check{\tau}_3 \approx -0,02 + 0,32 \approx 0,30$$

$$\check{\beta}_2 = \check{\tau}_2 - \check{\tau}_3 \approx 0,35 + 0,32 \approx 0,37$$

Por tanto, los modelos de regresión son: $y_{1,j} = 94,38 + 0,30 + \xi_{1,j}$; $y_{2,j} = 94,38 + 0,37 + \xi_{2,j}$; $y_{3,j} = 94,38 + \xi_{2,j}$. De aquí, se sabe que el error del modelo se puede estimar como:

$\check{\xi}_{i,j} = y_{i,j} - \check{y}_{i,j}$ (i.e. el residual). Por tanto, las predicciones del modelo de regresión son: $\check{y}_{1,j} = 94,38 + 0,30 = 94,68$; $\check{y}_{2,j} = 94,38 + 0,37 = 94,75$; $\check{y}_{3,j} = 94,38$. Los resultados del experimento y las predicciones del modelo de regresión (\times) se presentan en el gráfico de abajo. El gráfico permite apreciar que el modelo de regresión no predice el promedio de cada nivel del experimento.

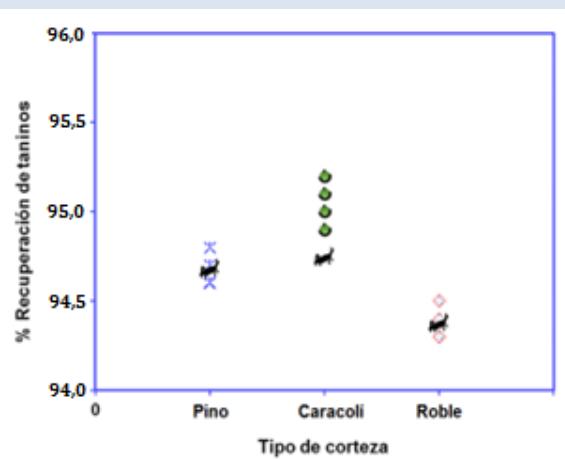


Figura 81. Gráfico de paridad para el modelo de regresión desarrollado.

Una alternativa al modelo de regresión hallado arriba es hacer una regresión por mínimos cuadrados de los datos. Por la estructura de los mismos, se puede ver que la curva de regresión adecuada no es una línea recta. El lector puede consultar excelentes libros de autores como Navidi [26] y Kutner et al. [112] para profundizar en esta última temática.

Un caso especial en el que el modelo ANOVA se traduce en un modelo de regresión análogo al modelo de regresión por mínimos cuadrados corresponde a los diseños 2^k . El ejemplo que sigue ilustra cómo se transforman los parámetros del modelo ANOVA de efectos fijos en los parámetros de un modelo de regresión por mínimos cuadrados.

Ejemplo: desarrollo de un modelo de regresión para un diseño 2^3

Convertir el modelo ANOVA de efectos fijos del diseño 2^3 para sobre las propiedades de nanopartículas Janus presentado en la página 206. Los resultados de este experimento fueron:

A[=]nm	B[=]%			
	24,63(-)		49,26(+)	
	C[=]GW/m ³		C[=]GW/m ³	
	4(-)	13(+)	4(-)	13(+)
$\langle Dg \rangle [\mu\text{m}]$				
52(-)	0,603 0,499	0,796 0,577	0,641 0,481	0,503 0,448
88(+)	0,552 0,461	1,092 1,589	0,736 0,653	1,013 0,920

Rta/Para un diseño 2^3 completo, como el de este ejemplo, el modelo ANOVA de efectos fijos puede convertirse en un modelo de regresión lineal del tipo: $y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \xi$. Donde, x_i son las variables de entrada del diseño codificadas para los niveles seleccionados en términos de -1 y 1. Para definir el modelo de regresión se deben hacer dos pasos: (i) hacer un ANOVA para los resultados del experimento y (ii) estimar los parámetros del modelo de regresión considerando aquellos factores que hayan resultado ser estadísticamente significativos en el ANOVA. Empezamos:

- De acuerdo con los cálculos hechos en las páginas 217- 219, se tiene la siguiente tabla ANOVA:

Tabla 91. Tabla ANOVA para el experimento de las emulsiones formuladas con nanopartículas Janus.

Factores	SS	v	MS	F	Valor-p	Sign. 99%
A	0,3807	1	0,3807	17,00	0,00333	Sí
B	0,0374	1	0,0374	1,67	0,23	No
C	0,3374	1	0,3374	14,92	0,00479	Sí
AB	5,63E-05	1	5,63E-05	2,51E-03	0,96	No
AC	0,2788	1	0,2788	12,45	0,00775	Sí
BC	0,1533	1	0,1533	6,84	0,031	No
ABC	0,0291	1	0,0291	1,3	0,29	No
Error	0,1791	8	0,0224			
Total	1,3925	15				

De acuerdo con el criterio de significancia adoptado, solamente los factores A, C, y AC son estadísticamente significativos.

(ii) Teniendo en cuenta los resultados del ANOVA, el modelo de regresión puede ser de la forma: $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_3 x_3 + \beta_{13} x_1 x_3 + \xi$. Donde, x_1 es la variable codificada para la variable representada por el factor A y x_3 es la variable codificada para la variable representada por el factor C. El producto $x_1 x_3$ corresponde a la interacción doble AC. Resulta que, para el tipo de diseño aquí presentado, los coeficientes de regresión del modelo se estiman directamente a partir de los efectos del factor correspondiente. Por ello, siguiendo lo propuesto por Montgomery [68], es útil hacer una tabla que resuma los efectos de los factores:

Tabla 92. Tabla de efectos para el experimento.

Factores	Efectos	SS	%Contribución
A	0,3085	0,3807	27,34
B	-0,0968	0,0374	2,69
C	0,2890	0,3374	24,23
AB	0,00375	5,63E-05	4,04E-03
AC	0,2640	0,2788	20,02
BC	-0,1958	0,1533	11,01
ABC	-0,0853	0,0291	2,09

En la tabla, el %Contribución corresponde a $100 \times \frac{SS_i}{SS_{Total}}$. Este valor es útil porque permite una primera aproximación al resultado del ANOVA. Así, aquellos factores que contribuyan más al SS_{Total} serán los que pueden resultar estadísticamente significativos.

Usando los valores de los efectos de la tabla anterior, los valores estimados de los parámetros del modelo de regresión son:

$$\check{\beta}_1 = \frac{\text{Efecto}-A}{2} \approx \frac{0,3085}{2} \approx 0,1543 ; \quad \check{\beta}_3 = \frac{\text{Efecto}-C}{2} \approx \frac{0,2890}{2} \approx 0,1445 ; \quad \check{\beta}_{13} = \frac{\text{Efecto}-AC}{2} \approx \frac{0,2640}{2} \approx 0,1320 . \quad \text{Por su parte, } \check{\beta}_0 = \bar{y} \dots \approx 0,7228 . \quad \text{De este modo, el modelo de regresión resultante es: } \check{y} = 0,7228 + 0,1543x_1 + 0,1445x_3 + 0,1320x_1x_3 .$$

Para terminar, vale la pena señalar que x_1 y x_3 pueden transformarse en las variables de entrada

$$\text{originales, } x_A \text{ y } x_C, \text{ del experimento usando las relaciones: } x_1 = \frac{x_A - (x_{A-bajo} + x_{A-alto})/2}{(x_{A-alto} - x_{A-bajo})/2} \text{ y } x_3 =$$

$$\frac{x_C - (x_{C-bajo} + x_{C-alto})/2}{(x_{C-alto} - x_{C-bajo})/2} . \quad \text{Usando estas relaciones, el lector puede fácilmente demostrar que el}$$

modelo de regresión en términos de las variables de entrada originales es: $\check{y} = 0,7228 + 0,6001x_A + 0,2729x_C + 0,9696x_1x_3$.

Interrogante: ¿Cómo se pueden analizar los resultados de un diseño factorial cuando solamente se tiene una réplica de este?

Respuesta: Como ya se discutió, realizar un experimento factorial con una única réplica impide que se pueda evaluar el efecto de la interacción de mayor orden mediante un análisis de varianza. Esto se debe a que el promedio de la suma de cuadrados del error en el ANOVA produce una indeterminación dado que sus grados de libertad serán iguales a cero. Aun así, existen varias alternativas de análisis posibles. La primera consiste en hacer un análisis gráfico como el presentado en el capítulo anterior. Este análisis gráfico puede complementarse, para diseños A^2 , con una comparación con una tabla resumen de efectos como la que presentó en el ejemplo anterior. La segunda alternativa es hacer el ANOVA prescindiendo del término de la interacción de mayor orden y usar su promedio de sumas de cuadrados como reemplazo del promedio de las sumas de cuadrado del error. Cuando se hace esto último para diseños de dos factores, se debe aplicar la prueba de no aditividad de Tukey [92] que permite saber si la interacción AB del modelo ANOVA es significativa estadísticamente o no. A continuación, se presenta un ejemplo que ilustra la aplicación de la prueba de no aditividad de Tukey.

Ejemplo: aplicación de la prueba de no aditividad de Tukey

Analizar los resultados del experimento de Cawse, páginas 152-158 y 172- 173, asumiendo que se trata de un experimento 5^2 con una única réplica cuyas variables de entrada son los grupos de metales M1 y M2. Para el ejemplo, definiremos M1 = A y M2 = B.

La tabla de resultados de este experimento, en los términos aquí referidos es:

A	B				
	V	W	Ce	La	Sn
Fe	645	606	607	710	665
Cu	686	599	683	831	686
Ni	629	663	616	816	831
Pb	766	652	593	868	695
Re	991	982	873	1040	867

Rta/El diagnóstico gráfico para la presencia de interacciones entre los factores de este experimento arrojó que no se podía descartar su existencia. Además, el ANOVA original del experimento $A^1_{[L=5]}$ de Cawse mostró que el factor A tiene un efecto estadísticamente

significativo, $valor-p \approx 2,40 \times 10^{-6}$, mientras que hay un indicio de que el factor B también podría tener un efecto estadísticamente significativo, relación $F \approx 10,7$, sobre los resultados del experimento.

A continuación, se hace el análisis de los resultados de este experimento asumiendo que se trata de un diseño factorial 5^2 de una sola réplica:

- (i) Vamos a asumir que el modelo ANOVA de este experimento no incluye el factor correspondiente a la interacción AB . Por tanto, el modelo de efectos fijos es: $y_{i,j} = \mu_{TON} + \tau_i^A + \beta_j^B + \xi_{i,j}$. Para este modelo, las hipótesis por probar son: $H_0: \tau_{Fe} = \tau_{Cu} = \tau_{Ni} = \tau_{Pb} = \tau_{Re} = 0$; $H_1: \tau_i \neq 0$, para algún i. Y, $H_0: \beta_V = \beta_W = \beta_{Ce} = \beta_{La} = \beta_{Sn} = 0$; $H_1: \beta_j \neq 0$, para algún j.
- (ii) Los cálculos del ANOVA se hacen de la misma manera que se hacen para un diseño de bloques $A_{[B]}^1$, pero, ahora sí se puede evaluar estadísticamente el efecto del factor B. La Tabla siguiente resume los resultados:

Factores	SS	v	MS	F	Valor-p	Sign. 99%
A	281604,8	4	70401,2	20,60	3,766E-06	Sí
B	93247,6	4	23311,9	6,82	0,0021	Sí
Error	54689,6	16	3418,1			
Total	429542	24				

Las conclusiones que se sacan del ANOVA coinciden con la conclusión del análisis original ya que A y B tienen efectos estadísticamente significativos sobre los resultados del experimento. Sin embargo, se puede notar que ahora el valor-p para el factor A es mayor y que la relación F para el factor B calculada aquí es menor que la calculada para el experimento analizado como un cuadro latino. Esto se debe a que el cuadro latino considera tres factores y no dos.

- (iii) Para comprobar si el ANOVA del punto (ii) es confiable, se debe hacer la prueba de no aditividad de Tukey. Esta prueba determinará si los resultados del ANOVA están influenciados por la presencia de una interacción AB . Los fundamentos matemáticos de la prueba de no aditividad de Tukey [92] pueden consultarse en su artículo original y múltiples libros de estadística y diseño de experimentos; e.g., [68,91,112]. La aplicación del método es como sigue:

- Calcular las sumas de cuadrados de los factores A y B y el total. En este caso, son los mismos de la tabla ANOVA de arriba. $SS_A = 281604,8$; $SS_B = 93247,6$; $SS_T = 429542$, Por su parte, la $SS_{Error} = 54689,6$ original se denominará $SS_{Residual}$ para esta prueba.
- Calcular la suma de cuadrados del término de no aditividad, SS_{NN} , i.e. de la interacción AB, se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$SS_{NN} = \frac{\left[\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{i,j} y_i \cdot y_j - y..(SS_A + SS_B + FV) \right]^2}{NSS_A SS_B}$$

Para este caso, $a = b = 5$. Por tanto, el término: $\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{i,j} y_i \cdot y_j$ tiene 25 términos de acuerdo con:

$$\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 y_{i,j} y_i \cdot y_j = \left\{ \begin{array}{l} y_{11}y_1 \cdot y_1 + y_{21}y_2 \cdot y_1 + y_{31}y_3 \cdot y_1 + y_{41}y_4 \cdot y_1 + y_{51}y_5 \cdot y_1 + \\ + y_{12}y_1 \cdot y_2 + y_{22}y_2 \cdot y_2 + y_{32}y_3 \cdot y_2 + y_{42}y_4 \cdot y_2 + y_{52}y_5 \cdot y_2 + \\ + y_{13}y_1 \cdot y_3 + y_{23}y_2 \cdot y_3 + y_{33}y_3 \cdot y_3 + y_{43}y_4 \cdot y_3 + y_{53}y_5 \cdot y_3 + \\ + y_{14}y_1 \cdot y_4 + y_{24}y_2 \cdot y_4 + y_{34}y_3 \cdot y_4 + y_{44}y_4 \cdot y_4 + y_{54}y_5 \cdot y_4 + \\ + y_{15}y_1 \cdot y_5 + y_{25}y_2 \cdot y_5 + y_{35}y_3 \cdot y_5 + y_{45}y_4 \cdot y_5 + y_{55}y_5 \cdot y_5 + \end{array} \right\} \approx$$

$$2,6435 \times 10^{11}$$

Por lo tanto, el numerador de la expresión es:

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{i,j} y_i \cdot y_j - y..(SS_A + SS_B + FV) \right]^2 \\ & \approx [2,6435 \times 10^{11} - 18600(281604,8 + 93247,6 + 13838400)]^2 \\ & \approx 3,923 \times 10^{14} \end{aligned}$$

Mientras que el denominador es: $NSS_A SS_B \approx 25(281604,8)(93247,6) \approx 6,5647 \times 10^{11}$.

Por tanto, $SS_N \approx 597,58$.

- Se define que $SS_{Error} = SS_{Residual} - SS_N \approx 54689,6 - 597,58 \approx 54092,0$.
- Con los valores anteriores, se puede hacer la tabla ANOVA de abajo:

Factores	SS	v	MS	F	Valor-p	Sign. 99%
A	281604,8	4	70401,2	19,52	8,25E-06	Sí
B	93247,6	4	23311,9	6,46	0,0031	Sí
No aditividad (~AB)	597,6	1	597,6	0,17	0,6897	No
Residual	54689,6					
Error	54092,0	15	3606,1			
Total	429542	24				

En consecuencia, la prueba de no aditividad de Tukey determina que la interacción AB entre los factores A y B del diseño experimental no es estadísticamente significativa.

En este punto, es bueno señalar que el resultado de la prueba de no aditividad aquí desarrollada no coincide con los diagnósticos presentados para este diseño experimental, páginas 153 - 159. Sin embargo, estos análisis no son comparables puesto que se han hecho bajo marcos de referencia distintos. Por otro lado, la prueba de no aditividad de Tukey solamente detecta la presencia de efectos de segundo orden debidos a interacciones del tipo AB; que no son las únicas de este orden que se pueden presentar entre variables principales. Por ejemplo, una interacción del tipo AA que es de segundo orden y se traduciría en la adición de un término x^2 en el modelo estadístico no puede detectarse con la prueba.

Interrogante: ¿Qué programas estadísticos pueden usarse para el diseño de experimentos?

Respuesta: Existen diversos programas estadísticos que pueden usarse tanto para el diseño como para el análisis estadístico de resultados. En general, estos pueden clasificarse en dos grandes grupos: los pagos y los de libre acceso.

Entre los pagos, el más empleado es Statgraphics. De hecho, libros de tradición como los escritos por Montgomery [34,68] ilustran su uso para analizar casos y ejemplos de diseño de experimentos. El programa puede descargarse de la página: <https://www.statgraphics.com/> con la posibilidad de tener una prueba sin costo por 30 días. Por otro lado, MS Excel, aunque no está especializado en Estadística, provee herramientas suficientes para hacer todos los análisis presentados en este libro. Aunque también es un programa pago, lo cierto es que casi todos los computadores del mundo tienen una licencia de MS Office que lo incluye. Por tanto, para los alcances del presente texto, MS Excel es más que suficiente. Como apoyo pedagógico del presente libro, existe un canal de YouTube (<https://www.youtube.com/channel/UC-HV1T8OjZ6lvMd0YUzxhuw>) del curso de Análisis de Variables de Proceso de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander que el lector puede consultar sin costo alguno y que incluye una lista de catorce videos que muestran cómo hacer los análisis estadísticos presentados en el libro, además de ejemplos de análisis de resultados de experimentos mediante tablas ANOVA con MS Excel.

En lo que se refiere a los programas de acceso libre, el más destacable es R, cuyo uso se ha extendido ampliamente en los últimos años. R presenta dos posibilidades para su uso: R Project que se puede descargar de la página: <https://www.r-project.org/> y que tiene una interfase un

tanto rudimentaria y R Studio que tiene una interfase más moderna y amigable con el usuario. R Studio puede descargarse del sitio web: <https://www.rstudio.com/>. En general, ambas versiones del programa tienen disponibles diversas librerías que incluyen funciones y subrutinas que permiten diseñar y analizar estadísticamente los resultados de experimentos. Los sitios webs desde donde se descargan los programas dan acceso a manuales de utilización, blogs, seminarios virtuales y videos explicativos. Adicionalmente, el lector puede hacer una búsqueda en YouTube sobre tutoriales de los programas y encontrará miles de resultados. Si se prefiere, también existen varios libros de consulta al respecto; e.g., <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=r+statistics+books>. Para los alcances de la presente obra, no ahondaremos en el uso de estos programas puesto que el propósito es proveer al estudiante de conceptos y métodos de análisis de experimentos que impliquen *ensuciarse las manos* con los cálculos. De esta manera, se pretende anteponer el pensamiento crítico ante la tendencia efectista que, en últimas, lesiona el ejercicio profesional.

Dicho lo anterior, cerramos este breve compendio de análisis suplementarios para diseños de experimentos y también este libro. Por supuesto que lo que presentado hasta aquí está lejos de ser un tratado completo sobre el tema de diseño estadístico de experimentos. De hecho, tal como el título de este libro lo anuncia, se ha querido hacer una introducción pragmática al tema con el propósito principal de familiarizar al lector con los fundamentos, conceptos y técnicas estadísticas usadas en la investigación científica e ingenieril. Más allá de eso, se ha tenido la intención de despertar en el lector una ávida curiosidad y genuino interés por incorporar las técnicas de diseño estadístico de experimentos en su maletín de herramientas profesionales.

REFERENCIAS

- [1] L. Duarte, “Análisis de la desactivación de catalizadores usados en la unidad de hidrotratamiento de fondo de vacío desasfaltado de la refinería de Barrancabermeja-UNIBON”, Trabajo de investigación, Maestría en Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 2018.
- [2] F. E. Hénon, R. G. Carbonell, J.M. Desimone, "Effect of Polymer Coatings from CO₂ on Water Vapor Transport in Porous Media", AIChE J 48 (2002) 941-952.
- [3] H.S. Fogler, S.E. LeBlanc, “Strategies for creative problem solving”, 1ra ed., Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
- [4] D. Divan, F. Kreikebaum, “Biofuels Aren’t Really Green” IEEE Spectrum, (2009). <https://spectrum.ieee.org/energy/renewables/biofuels-arent-really-green> (Acceso 06, 08, 2021).
- [5] D. Cespi, F. Passarini, G. Mastragostino, I. Vassura, S. Larocca, A. Iaconi, A. Chieregato, J.L. Dubois, F. Cavani, “Glycerol as feedstock in the synthesis of chemicals: A life cycle analysis for acrolein production”, Green Chem. 17 (2015) 343–355.
- [6] J.R. Orives, D. Galvan, J.L. Pereira, R.L. Coppo, D. Borsato, “Experimental Design Applied for Cost and Efficiency of Antioxidants in Biodiesel”, J. Am. Oil Chem. Soc. 91 (2014) 1805–1811.
- [7] Colaboradores de Wikipedia, “Butylated hydroxyanisole”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Butylated_hydroxyanisole (Acceso 06, 08, 2021).
- [8] Colaboradores de Wikipedia, “Butylated hydroxytoluene”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Butylated_hydroxytoluene (Acceso 06, 08, 2021).
- [9] Colaboradores de Wikipedia, “tert-Butylhydroquinone”, página web. Disponible: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tert-Butylhydroquinone> (Accessed 06, 08, 2021).
- [10] A.S. Aprem, S. Thomas, J. Kuruvilla, N.M. Barkoula, J.K. Kocsis “Sulphur Vulcanisation of Styrene Butadiene Rubber Using New Binary Accelerator Systems”, J. Elastomers Plast. 35 (2003) 29–55.
- [11] Colaboradores de Wikipedia, “Vulcanization”, página web. Disponible: <https://en.wikipedia.org/wiki/Vulcanization> (Acceso 06, 08, 2021).
- [12] I.R. Silva, J.M. Esparza, “Aceites Esenciales CENIVAM UIS”, video, 19, 11, 2010, Disponible: <https://www.youtube.com/watch?v=jsrfmssbvFg> (Acceso 06, 08, 2021).
- [13] V. Simbaqueva, “El Limoncillo”, página web (11, 13, 2012). Disponible: <http://aromaticasparatodo.blogspot.com/2012/11/el-limoncillo.html> (Acceso 06, 08, 2021).
- [14] Colaboradores de Wikipedia, “Geraniol”, página web. Disponible: <https://en.wikipedia.org/wiki/Geraniol> (Acceso 06, 08, 2021).

- [15] Colaboradores de Wikipedia, “Geranyl acetate”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Geranyl_acetate (Acceso 06, 08, 2021).
- [16] Ecochimica, “Catalytic combustion plant”, catálogo en línea. Disponible: <https://pdf.directindustry.com/pdf/ecochemica-system/catalytic-combustion-plant-cc-series/90121-742944.html> (Acceso 06, 08, 2021).
- [17] G. Majano, L. Borchardt, S. Mitchell, V. Valtchev, J. Pérez-Ramírez, “Rediscovering zeolite mechanochemistry – A pathway beyond current synthesis and modification boundaries”, *Microporous Mesoporous Mater.* 194 (2014) 106–114.
- [18] A. Argüelles-Díaz, J. Taboada-Castro, F. García-Bastante, M. Araújo-Fernández, “Effects of flotation variables on feldspathic sand concentration”, *Dyna.* 81 (2014) 132–139.
- [19] L.D. Michaud, “Feldspar processing plant flowsheet”, página web, 11, 03, 2016. Disponible: <https://www.911metallurgist.com/blog/tag/feldspar> (Acceso 06, 08, 2021).
- [20] F. Moreno-Navarro, G. García-Travé, M. del C. Rubio-Gámez, M.J. Martínez-Echevarría, “Analysis of the moisture susceptibility of hot bituminous mixes based on the comparison of two laboratory test methods”, *Dyna.* 81 (2014) 49–59.
- [21] L. Lukashuk, K. Föttinger, E. Kolar, C. Rameshan, D. Teschner, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, N. Yigit, H. Li, E. McDermott, M. Stöger-Pollach, G. Rupprechter, “Operando XAS and NAP-XPS studies of preferential CO oxidation on Co₃O₄ and CeO₂-Co₃O₄ catalysts”, *J. Catal.* 344 (2016) 1–15.
- [22] J. Padiadpu, P. Baloni, K. Anand, M.H. Munshi, C. Thakur, A. Mohan, A. Singh, N. Chandra, Identifying and tackling emergent vulnerability in drug-resistant mycobacteria, *ACS Infect. Dis.* 2 (2016) 592–607.
- [23] D. Voiry, J. Yang, J. Kupferberg, R. Fullon, C. Lee, H.Y. Jeong, H.S. Shin, M. Chhowalla, “High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide”, *Science* 353 (2016) 1413–1416.
- [24] L.A. Thiele, “The manufacture of gelatin”, *Ind. Eng. Chem.* 4 (1912) 446–451.
- [25] G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, “Statistics for experimenters: Design, Innovation, and Discovery”, 2da ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- [26] W. Navidi, “Statistics for Engineers & Scientists”, 4ta ed., McGraw-Hill Education, New York, 2015.
- [27] Colaboradores de Wikipedia, “Box plot”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Box_plot (Acceso 11, 11, 2022).
- [28] Y. Benjamini, Opening the Box of a Boxplot, *Am. Stat.* 42 (1988) 257–262.
- [29] V.G. Baldovino-Medrano, G. Pollefeyt, V. Bliznuk, I. Van Driessche, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, R. Wojcieszak, “Synergetic Behavior of TiO₂-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate”, *ChemCatChem.* 8 (2016) 1157.

- [30] Colaboradores de Wikipedia, “Histogram”, página web. Disponible: <https://en.wikipedia.org/wiki/Histogram> (Acceso 06, 09, 2021).
- [31] D.W. Scott, Averaged shifted histogram, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat. 2 (2010) 160–164.
- [32] S.L. Anderson, E.J. Luber, B.C. Olsen, J.M. Buriak, “Substance over Subjectivity: Moving beyond the Histogram”, Chem. Mater. 28 (2016) 5973–5975.
- [33] J Buriak y colaboradores, “The Buriak Group Data Plotter”, página web. Disponible: <https://maverick.chem.ualberta.ca/plot/ash> (Acceso 06, 11, 2021).
- [34] D.C. Montgomery, G.C. Runger, “Applied statistics and probability for engineers”, 6ta ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 2014.
- [35] W. P. Rogers, N. A. Armstrong, D. C. Acheson, E. E. Covert, R. P. Feynman, R. B. Hotz, D. J. Kutyna, S.K. Ride, R.W. Rummel, J.F. Sutter, A.B. Walker Jr, A.D. Wheelon, C.E. Yeager, “Report to the president by the presidential commission on the space shuttle Challenger accident, Washington D.C, 1986”. Disponible: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/GPO-CRPT-99hrpt1016/pdf/GPO-CRPT-99hrpt1016.pdf> (Acceso 11, 11, 2022).
- [36] The Essential Chemical Industry – online, “Propene (Propylene)”, página web. Disponible: <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/propene.html> (Acceso 06, 11, 2021).
- [37] V.G. Baldovino-Medrano, B. Farin, E.M. Gaigneaux, “Establishing the role of graphite as a shaping agent of vanadium-aluminum mixed (Hydr)oxides and their physicochemical properties and catalytic functionalities”, ACS Catal. 2 (2012) 322–336.
- [38] L.I. Meriño, A. Centeno, S.A. Giraldo, “Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM-Mo/ γ -Al₂O₃ (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions”, Appl. Catal. A Gen. 197 (2000) 61–68.
- [39] M.H. Pinzón, A. Centeno, S.A. Giraldo, “Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions”, Appl. Catal. A Gen. 302 (2006) 118–126.
- [40] V.G. Baldovino-Medrano, S.A. Giraldo, A. Centeno, “The functionalities of Pt-Mo catalysts in hydrotreatment reactions”, Fuel 89 (2010) 1012-1018.
- [41] V.G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, “Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts”, J. Catal. 267 (2009) 129–139.
- [42] S. Ross, “Introduction to Probability and Statistics for Engineers and Scientists”, 4ta ed., Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [43] J. Avigad, J. Hözl, L. Serafin, “A Formally Verified Proof of the Central Limit Theorem”, J. Autom. Reason. 59 (2017) 389–423.
- [44] V. Barnett, “Probability Plotting Methods and Order Statistics”, J. R. Stat. Soc. Ser. C (Applied Stat.) 24 (1975) 95–108.

- [45] C. Zweben, B.W. Rosen, “A statistical theory of material strength with application to composite materials”, *J. Mech. Phys. Solids.* 18 (1970) 189–206.
- [46] J.J. Petrovic, “Weibull statistical fracture theory for the fracture of ceramics”, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 1829–1834.
- [47] K.C. Datsiou, M. Overend, “Weibull parameter estimation and goodness-of-fit for glass strength data”, *Struct. Saf.* 73 (2018) 29–41.
- [48] H. Rinne, “The Weibull Distribution: A Handbook”, 1ra ed., Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, 2009.
- [49] A. Kızılersü, M. Kreer, A.W. Thomas, “The Weibull distribution”, *Significance.* 15 (2018) 10–11.
- [50] M.S. Hossain, N.A. Rahim, M.M. Aman, J. Selvaraj, “Application of ANOVA method to study solar energy for hydrogen production”, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 14571–14579.
- [51] S.S. Amaral, J.A. de Carvalho, A.M. Martins Costa, C. Pinheiro, “Particulate Matter Emission Factors for Biomass Combustion”, *Atmosphere (Basel).* 7 (2016) 141.
- [52] E. Limpert, W.A. Stahel, “Problems with using the normal distribution - and ways to improve quality and efficiency of data analysis”, *PLoS One.* 6 (2011) e201403.
- [53] Student, “The Probable Error of a Mean”, *Biometrika.* 6 (1908) 1–25.
- [54] Colaboradores Wiki, “Health effects of phenol”, página web. Disponible: https://www.library.snl.org.sz/Encyclopedia%20of%20the%20Earth/editors.eol.org/eoearth/wiki/Health_effects_of_phenol.html (Acceso 06/16/2022).
- [55] J.J. Carreño Montiel, C.J. Schotborgh Caraballo, “Evaluación de carbón activado obtenido a partir de llantas usadas para la adsorción en modo batch de rodamina B, fenol y metales pesados”, Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [56] M.R. Spiegel, L.J. Stephens, “Estadística”, 4ta ed., McGraw-Hill, Nueva York, 2009.
- [57] C.M. Thompson, “Table of Percentage Points of the χ^2 Distribution”, *Biometrika.* 32 (1941) 187–191.
- [58] D. Montgomery, G. Runner, Applied Statistics and Probability for Engineers, 6ta Ed., Jhon Wiley & Sons, Nueva York, 2013.
- [59] L.A. Rojas Florez, H.A. Briceno Urbina, C.A. Hernandez Barrios, C. Nieves Barrera, D.Y. Peña Ballesteros, F. Viejo Abrante, A.E. Coy Echeverria, “Síntesis y evaluación de recubrimientos base fluoruro empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables”, *Rev. ION.* 28 (2015) 7–21.
- [60] S.A. Giraldo, A. Centeno, Isomerization and cracking under HDS conditions using γ -alumina modified with boron as catalysts support, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 255–260.
- [61] S. D. Bermúdez Martínez; P. A. González Meneses. "Exploración en la fabricación de nanopartículas Janus con diferentes parámetros de funcionalización probadas como agente estabilizador

en un sistema de emulsión". Trabajo de grado. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 2017.

[62] L.I. Tolosa, "Súper Cuaderno FIRP SC280-R. Emulsiones estabilizadas con partículas (emulsiones de Pickering)", Facultad de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, 2016.

[63] J.L. Manson, Robert L; Gunst, Richard F; Hess, "Statistical Design and Analysis of Experiments: With Applications to Engineering and Science", 2da Ed, Jhon Wiley & Sons, Nueva York, 2003.

[64] Colaboradores Natural Chemistry Research Group, "Tannin Definition and Structures", página web. Disponible: <https://naturalchemistry.utu.fi/research/tannin-and-polyphenol-chemistry/tannin-definition-and-structures/> (Acceso 06, 22, 2021).

[65] Emerging Fuels Technology, "Fischer-Tropsch Archive", página web. Disponible: <http://www.fischer-tropsch.org/> (Acceso 11, 11, 2022).

[66] A.N. Pour, E. Hosaini, M. Izadyar, M.R. Housaindokht, "Particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by Co catalyst supported on carbon nanotubes", Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. 36 (2015) 1372–1378.

[67] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, "Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures", J. Chem. Eng. Data. 49 (2004) 1095–1101.

[68] D.C. Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", 8va ed., John Wiley & Sons, New York, 2013.

[69] National Academy of Engineers, "NAE Grand challenges - manage the nitrogen cycle", página web. Disponible: <http://www.engineeringchallenges.org/challenges/nitrogen.aspx> (Acceso 06, 24, 2021).

[70] W. Shi, J. Lu, Y. Miao, Q. Cao, J. Shen, H. Wang, X. Hu, S. Hu, W. Yang, H. Li, "Evaluating a Crop Circle active canopy sensor-based precision nitrogen management strategy for rice in Northeast China," 2015 Fourth International Conference on Agro-Geoinformatics (Agrogeoinformatics) 2015, 261–264.

[71] J.C. Medina, M. Figueroa, R. Manrique, J. Rodríguez Pereira, P.D. Srinivasan, J.J. Bravo-Suárez, V.G. Baldovino Medrano, R. Jiménez, A. Karelovic, "Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol", Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 3375-3387.

[72] Colaboradores de Wikipedia, "Operando spectroscopy", página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Operando_spectroscopy (Acceso 06, 25, 2021).

[73] K. Xiong, C. Lu, Z. Wang, X. Gao, "Quantitative correlations of cracking performance with physicochemical properties of FCC catalysts by a novel lump kinetic modelling method", Fuel. 161 (2015) 113–119.

[74] C. Boyle, R.D. Montgomery, "An Application of the Augmented Randomized Complete Block Design to Poultry Research", Poult. Sci. 75 (1996) 601–607.

[75] S. Kocaoz, V.A. Samaranayake, A. Nanni, "Tensile characterization of glass FRP bars", Compos. Part B Eng. 36 (2005) 127–134.

- [76] Colaboradores de Wikipedia, “Benchmarking”, página web. Disponible: <https://en.wikipedia.org/wiki/Benchmarking> (Acceso 06, 29, 2021).
- [77] Sudoku Solutions, “Sudoku solutions - solver and helper”, página web. Disponible: <https://www.sudoku-solutions.com/> (Acceso 06, 29, 2021).
- [78] M.T. Jacobson, P. Matthews, “Generating uniformly distributed random latin squares”, *J. Comb. Des.* 4 (1996) 405–437.
- [79] J. Shao, W. Wei, “A formula for the number of Latin squares”, *Discrete Math.* 110 (1992) 293–296.
- [80] Colaboradores de Wikipedia, “Latin square”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Latin_square#cite_note-3 (Acceso 06, 18, 2017).
- [81] K. Sanderson, “Chemistry: It’s not easy being green”, *Nature*. 469 (2011) 18–20.
- [82] J. Cawse, “Method and system for selecting a best case set of factors for a chemical reaction”, patente US20030083824 A1, 2003.
- [83] J.N. Perry, C. Wall, A.R. Greenway, “Latin Square designs in field experiments involving insect sex attractants”, *Ecol. Entomol.* 5 (1980) 385–396.
- [84] R.A. Fisher, “The design of experiments”, 2da ed., Haffner Press, Londres, 1937.
- [85] G. Frutos, I. Quijada, J.M. Barrales, “Use of the latin square design to study the influence of the experimental parameters on erucamide differential scanning calorimetric curves”, *Analyst*. 119 (1994) 1547–1551.
- [86] R.A. Bailey, “Design of Comparative Experiments”, 1ra ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [87] H. Horner, “Even Famous Mathematicians Make Mistakes!”, documento en línea. Disponible: <https://www.whitman.edu/Documents/Academics/Mathematics/2016/Horner.pdf> (Acceso 06, 21, 2017).
- [88] L. Boksányi, O. Liardon, E. sz. Kováts, “Chemically modified silicon dioxide surfaces Reaction of n-alkyldimethylsilanols and n-oxaalkyldimethylsilanols with the hydrated surface of silicon dioxide ? the question of the limiting surface concentration”, *Adv. Colloid Interface Sci.* 6 (1976) 95–137.
- [89] S.N. Sinha, J.P. Seward, “Effects of GABA and Metrazol and alternation of response”, *Acta Psychol. (Amst)*. 29 (1969) 188–194.
- [90] G.P. Quinn, M.J. Keough, “Experimental Design and Data Analysis for Biologists”, 1ra ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [91] B.J. Winer, “Statistical principles in experimental design”, 1ra ed., McGraw-Hill, New York, 1962.
- [92] J.W. Tukey, “One Degree of Freedom for Non-Additivity”, *Biometrics*. 5 (1949) 232–242.

- [93] P. Ravi, P.S. Shiakolas, A. Dnyaneshwar Thorat, “Analyzing the Effects of Temperature, Nozzle-Bed Distance, and Their Interactions on the Width of Fused Deposition Modeled Struts Using Statistical Techniques Toward Precision Scaffold Fabrication”, *J. Manuf. Sci. Eng.* 139 (2017) 71007–71009.
- [94] C. Zaiontz, “Real statistics resource pack”, página web. Disponible: <https://www.real-statistics.com/free-download/real-statistics-resource-pack/> (Acceso 07, 06, 2021).
- [95] G.R. Loftus, “On interpretation of interactions”, *Mem. Cognit.* 6 (1978) 312–319.
- [96] R.L. Rosnow, R. Rosenthal, “Some things you learn aren’t so: Cohen’s paradox, Asch’s paradigm, and the interpretation of interaction”, *Psychol. Sci.* 6 (1995) 3-6.
- [97] E.-J. Wagenmakers, A.-M. Krypotos, A.H. Criss, G. Iverson, “On the interpretation of removable interactions: A survey of the field 33 years after Loftus”, *Mem. Cognit.* 40 (2012) 145–160.
- [98] R.S. Bogartz, “On the meaning of statistical interactions”, *J. Exp. Child Psychol.* 22 (1976) 178–183.
- [99] L. Garcia-Marques, T. Garcia-Marques, M. Brauer, “Buy three but get only two: The smallest effect in a 2×2 ANOVA is always uninterpretable”, *Psychon. Bull. Rev.* 21 (2014) 1415–1430.
- [100] T. Eusner, M. Hale, D.E. Hardt, “Process Robustness of Hot Embossing Microfluidic Devices”, *J. Manuf. Sci. Eng.* 132 (2010) 30920–30928.
- [101] Colaboradores de Medical Plastics News, “Making in-roads in microfluidic devices for onsite sample analysis”, página web. Disponible: <https://www.medicalplasticsnews.com/news/medical-plastics-device-news/making-in-roads-in-microfluidic-devices-for-onsite-sample-analysis> (Acceso 07, 07, 2021).
- [102] A. Jacob, M.V.L.R. Anjaneyulu, “Operating Speed of Different Classes of Vehicles at Horizontal Curves on Two-Lane Rural Highways”, *J. Transp. Eng.* 139 (2013) 287–294.
- [103] O. Cazalla, E. Sebastián, G. Cultrone, M. Nechar, M.G. Bagur, “Three-way ANOVA interaction analysis and ultrasonic testing to evaluate air lime mortars used in cultural heritage conservation projects”, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1749–1752.
- [104] C.F.J. Wu, M.S. Hamada, “Experiments: Planning, Analysis, and Optimization”, 2da ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [105] V.K. Aggarwal, A.C. Staubitz, M. Owen, “Optimization of the Mizoroki–Heck Reaction Using Design of Experiment (DoE)”, *Org. Process Res. Dev.* 10 (2006) 64–69.
- [106] F. Yates, “Design and analysis of factorial experiments. Technical Communication No. 35”, reporte del Imperial Bureau of Soil Science. Londres, 1937.
- [107] C.C. Lizarazo-Gómez, B.E. Núñez-Rodríguez, “Estudio reológico de emulsiones Pickering estabilizadas con nanopartículas Janus”, Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [108] J.W. Tukey, « Comparing Individual Means in the Analysis of Variance », *Biometrics*. 5 (1949) 99–114.

- [109] C.Y. Kramer, Extension of Multiple Range Tests to Group Means with Unequal Numbers of Replications, *Biometrics*. 12 (1956) 307–310. <https://doi.org/10.2307/3001469>.
- [110] Departament of Statistical Science, Duke University, “Q Table for Tukey’s HSD”, página web. Disponible: <https://www2.stat.duke.edu/courses/Spring98/sta110c/qtable.html> (Acceso 07, 12, 2021).
- [111] Colaboradores, “Studentized range distribution Calculator - High accuracy calculation”, página web. Disponible: <https://keisan.casio.com/exec/system/15184848911695> (Acceso 07, 12, 2021).
- [112] M. Kutner, C. Nachtsheim, J. Neter, W. Li, “Applied Linear Statistical Models”, 5ta ed., McGraw-Hill Irwin, New York, 2005.
- [113] Colaboradores de Wikipedia, “Riemann integral”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/Riemann_integral (Acceso 13, 07, 2021).
- [114] Student, “On the error of counting with a haemacytometer”, *Biometrika*. 5 (1907) 351–360.
- [115] Colaboradores de Wikipedia, “William Sealy Gosset”, página web. Disponible: https://en.wikipedia.org/wiki/William_Sealy_Gosset (Acceso 07, 13, 2021)