Universidad de Cienfuegos "Carlos Rafael Rodríguez" Facultad de Ingeniería Maestría en Matemática Aplicada



"Método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker"



Trabajo de diploma para optar por el título de Máster en Matemática Aplicada.

Autor Lic. Carlos Alberto Alvarez Bravo

Tutores

Dr. Manuel E. Cortés Cortés MSc. Pedro Roberto Suarez Surí

> Cienfuegos, Cuba 2014

Pensamiento

Las matemáticas están fuera de este tumulto que es la vida humana, pero sus métodos y relaciones son un espejo, un espejo increíblemente puro de las relaciones que ligan los hechos de nuestra existencia. Konrad Knopp (1928)



Agradecimientos

- ✓ A mis padres por su amor y apoyo incondicional.
- A mis tutores Roberto y Manuel por su dedicación, comprensión y enseñanzas durante la realización de este trabajo.
- A Coquito y a Mario, dos grandes expertos de la industria cementera cubana, por su atenta asesoría y el tiempo dedicado.
- ✓ A mis compañeros de trabajo los profesores del Departamento de Matemática de la Universidad de Cienfuegos, especialmente al Dr. Domingo y al casi Máster Boris por su ayuda a la hora de redactar el documento.
- ✓ A los profesores que formaron parte del claustro de la maestría por contribuir a mi crecimiento profesional.
- A mis grandes amigos Lian, Dayron y Dairon que de una forma u otra me apoyan en todos los proyectos que llevo adelante.
- ✓ A Gretchem, Yaiset y Vlady por su apoyo para la impresión de este documento.



Dedicatoria

A mi niña que está a punto de nacer



Resumen

La presente investigación se realizó en la Empresa Mixta Cementos Cienfuegos S.A (CCSA) ubicada en la provincia de Cienfuegos, con el objetivo fundamental de elaborar un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker producido en el horno 3 de la mencionada industria.

Actualmente, en CCSA para calcular el porcentaje de las fases minerales del clínker se utilizan las Ecuaciones de Bogue. El cálculo se realiza a partir del conocimiento de la composición de los principales óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃) en el clínker, pero es de interés de los especialistas realizar el cálculo antes de la obtención del clínker y a partir de los porcentajes de los óxidos en la materia prima como base para la toma de decisiones en el proceso de producción del clínker garantizando la calidad del producto y una disminución en las pérdidas por producciones de baja calidad, de ahí la necesidad de estimar los modelos de la relación entre los porcentajes de cada óxido en la materia prima y en el clínker.

Para establecer los modelos de estas relaciones mediante el empleo de regresiones lineales se trabajó con los datos obtenidos durante el monitoreo de los porcentajes de los óxidos contenidos en el clínker producido y en la materia prima empleada en el período de enero a abril de 2013. En base a estas relaciones se modificaron las ecuaciones de Bogue para obtener los porcentajes de las fases minerales del clínker en función de los porcentajes de los principales óxidos en la materia prima. Los modelos estimados fueron validados en cuanto a su validez estadística, estabilidad y precisión. Este resultado es de utilidad en el control de la calidad del clínker.



Índice

INTRODU	CCIÓN	1
CAPÍTULO PORCENT) I: ANÁLISIS DE LOS MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE AJES DE LAS FASES MINERALES DEL CLÍNKER	LOS 9
1.1) E∟	PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO	9
, 1.1.1)	Materias primas	
1.1.2)	Clinkerización	
1.1.3)	Cementos	
1.2) Q∪	ÍMICA DEL CEMENTO	14
1.3) Mé	TODOS DESARROLLADOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS PORCENTAJES DE LA	S FASES
MINERALES	DEL CLÍNKER	
1.4) Ec	JACIONES DE BOGUE Y MÉTODOS MATEMÁTICOS EMPLEADOS PARA SUS MODIFIC	ACIONES 23
1.1.4)	Análisis de regresión	23
1.1.4.	I) Regresión lineal múltiple	25
1.5) PR	OBLEMA PRESENTADO POR LOS MÉTODOS DESARROLLADOS PARA LA CUANTIFICA	CIÓN DE LOS
PORCENTA	IES DE LAS FASES MINERALES DEL CLÍNKER	
1.6) Co	NCLUSIONES PARCIALES DEL CAPÍTULO	
CAPÍTULO) II: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E	EL
CAPÍTULO CÁLCULO) II: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE	EL L CLÍNKER. 30
CAPÍTULO CÁLCULO	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE	EL L CLÍNKER. 30
CAPÍTULO CÁLCULO 	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES E	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) De MINERALES	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES I DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES E DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET, 2.2.1)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES I DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) De MINERALES 2.2) ET 2.2.1) 2.2.2)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET, 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER APA I: RECOPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS DATOS Selección de la muestra Análisis exploratorio de las variables Formación de intervalos de las variables independientes	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET, 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET, 2.3.1)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER APA I: RECOPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS DATOS Selección de la muestra Análisis exploratorio de las variables Formación de intervalos de las variables independientes APA II: ESTABLECIMIENTO DE LOS MODELOS Decisión sobre que modelo matemático utilizar	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET 2.3.1) 2.3.2)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER APA I: RECOPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS DATOS Selección de la muestra Análisis exploratorio de las variables Formación de intervalos de las variables independientes PAR II: ESTABLECIMIENTO DE LOS MODELOS Decisión sobre que modelo matemático utilizar Estimación de los modelos con una muestra aleatoria	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET/ 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET/ 2.3.1) 2.3.2) 2.3.3)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET, 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET, 2.3.1) 2.3.2) 2.3.2) 2.3.3) 2.3.4)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER APA I: RECOPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS DATOS Selección de la muestra Análisis exploratorio de las variables Formación de intervalos de las variables independientes Decisión sobre que modelo matemático utilizar Estimación de los modelos con una muestra aleatoria Verificación de la estabilidad de los modelos	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET 2.3.1) 2.3.2) 2.3.2) 2.3.3) 2.3.4) 2.3.5)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER APA I: RECOPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS DATOS Selección de la muestra	EL L CLÍNKER.
CAPÍTULO CÁLCULO 2.1) DE MINERALES 2.2) ET 2.2.1) 2.2.2) 2.2.3) 2.3) ET 2.3.1) 2.3.2) 2.3.2) 2.3.3) 2.3.4) 2.3.5) 2.3.6)	DII: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA E DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MINERALES DE SCRIPCIÓN DEL MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES D DEL CLÍNKER	EL L CLÍNKER.

		,
<u> </u>		İndice
2.3.8)	Obtención de modelos para las fases minerales	46
2.3.9)	Validación de los resultados con los datos originales	
2.4) Co	NCLUSIONES PARCIALES DEL CAPÍTULO	
CAPÍTULO) III: RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DEL MÉTODO	MATEMÁTICO
PARA EL	CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES DE LAS FASES MII	NERALES DEL
CI ÍNKER.		
U LININEIN		
3.1) Re	SULTADOS DE LA ETAPA I	
3.1.1)	Selección de la muestra	
3.1.2)	Análisis exploratorio de las variables	49
3.1.3)	Formación de intervalos de las variables independientes	50
3.2) Re	SULTADOS DE LA ETAPA II	51
3.2.1)	Decisión sobre que modelo utilizar	52
3.2.2)	Estimación de los modelos con una muestra aleatoria	52
3.2.3)	Verificación de la validez de los modelos	53
3.2.4)	Verificación de la estabilidad de los modelos	53
3.2.5)	Análisis de la capacidad de pronóstico	
3.2.6)	Análisis de los supuestos	
3.2.7)	Estimación de los modelos finales y verificación de supuestos	63
3.2.8)	Obtención de modelos para las fases minerales	68
3.2.9)	Validación de los resultados con los datos originales	69
3.3) Co	NCLUSIONES PARCIALES DEL CAPÍTULO	71
CONCLUS	BIONES GENERALES	72
RECOMEN	NDACIONES	73
BIBLIOGR	AFÍA	74
ANEXOS.		



Introducción

El cemento es un material básico para la construcción de edificios y obras civiles. La producción de la industria cementera está directamente relacionada con el sector de la construcción en general y, por lo tanto, es un buen indicador de la situación económica global ("Resumen ejecutivo cemento y cal," 1996).

La industria del cemento en Cuba, como consecuencia del proceso revolucionario y el desarrollo industrial que el mismo conlleva, ha experimentado una expansión considerable en los últimos años, ha sido de atención fundamental, lograr los mayores rendimientos, elevar la productividad del trabajo (con la consecuente disminución de los costos) y elevar el estado técnico de los equipos, mejorando las condiciones y calidad del mantenimiento de los mismos, para obtener de ellos el máximo de eficiencia (Triana, 2000). En 1980 se instala la fábrica de cemento de Cienfuegos (Cienfuegos, 2013).

La Fábrica de Cemento Karl Marx, hoy Cementos Cienfuegos S.A (CCSA) ubicada en la finca El Guabairo, provincia de Cienfuegos, fue inaugurada por el Comandante en Jefe Fidel Castro el 29 de mayo de 1980 y contó con la presencia de Erick Honecker Secretario General del Comité Central del Partido Socialista Unificado de Alemania y Presidente del Consejo de Estado de la República Democrática Alemana. Fue construida en 6 años, a un costo de 200 millones de pesos. En aquel entonces, contaba con tres líneas de producción, con una capacidad total de 1 500 000 toneladas anuales de clínker (componente base del cemento). El 1 de junio del 2001 surge la Empresa Mixta Cementos Cienfuegos S.A. y se desarrolla un proyecto de modernización que contó con: equipamiento de fabricación alemana con molinos de bolas, hornos rotativos y precalentador de 4 etapas, se moderniza una línea (el Horno 3), que por su capacidad y eficiencia sustituye otra y se instala un pre calcinador, se comienza a utilizar combustible sólido, carbón y pet-coke sustituyendo al crudo, toda la planta se automatiza permitiendo aumentar la eficacia al máximo y al mismo tiempo se instala equipamiento para la descarga y carga de barcos para la exportación (Cienfuegos, 2013).

Introducción

\bigcirc

El proceso de fabricación de cemento se inicia con la extracción, trituración y secado de las materias primas, para después ser dosificadas de acuerdo a su composición química en los molinos de crudo donde sufren un proceso de molturación, secado y posteriormente homogenización para formar lo que se conoce como harina. Posteriormente esta harina homogenizada se alimenta al horno donde ocurren una serie de procesos físico químicos dando origen a un producto intermedio extraordinariamente valioso llamado clínker que no es más que las combinaciones estequiométricas de los óxidos fundamentales de las materias primas, a este proceso se le denomina proceso de clinkerización. Este proceso solo tiene lugar en determinadas condiciones que están creadas previamente en el horno a temperaturas cercanas a los 1450 grados centígrados ("Resumen ejecutivo cemento y cal," 1996).

El proceso de clinkerización es la parte más importante del proceso de fabricación de cemento en lo que respecta a los principales problemas medioambientales derivados de este, o sea, el consumo de energía y las emisiones atmosféricas ("Resumen ejecutivo cemento y cal," 1996).

La eficiencia del proceso de clinkerización, o sea, la calidad del clínker a la salida del horno, depende de la temperatura del horno, el tiempo de residencia de la harina en el horno y los parámetros de calidad de la harina, o sea, la granulometría y la correcta composición de los óxidos: CaO; Fe2O3; Si2O y el Al2O3 (Tobón, 2006).

En CCSA algunos de estos parámetros son garantizados por las instalaciones ubicadas antes de los hornos y supervisados mediante el proceso de control de calidad en el laboratorio de la planta. Los resultados de las muestras del proceso son constatados por los gráficos de control establecidos para cada variable (tanto dependientes como independientes) para finalmente obtener un producto terminado con determinadas características de calidad que están vinculadas con las características de la harina que entra al horno (Información aportada por los especialistas de la empresa).

Introducción

\mathbf{C}

Las desviaciones en los parámetros de calidad de la harina que entra al horno (considerando la granulometría constante) implican variaciones en el proceso de cocción y por tanto variaciones de la eficiencia del proceso de clinkerización en cuanto a lo que se refiere a las principales fases "minerales" constituyentes esenciales del clínker. Las principales fases en el clínker son: alita (C3S), belita (C2S), celita (C3A) y ferrita (C4AF), además, pueden estar presentes cristales de cal libre, periclasa y sulfatos alcalinos, entre otros (Tobón, 2006). Las proporciones, la cristalinidad y la textura de estas fases minerales en el clínker controlan propiedades tan importantes en el cemento como: fraguado, calor de hidratación, reactividad y desarrollo de resistencias (Holderbank, 1975) (Glasser, 1998). De ahí la importancia de cuantificarlas con precisión.

R. H. Bogue desarrolló un proceso de cálculo según el cual, a partir del análisis químico, se puede calcular el contenido en minerales del clínker (en porcentaje), sobre todo, de alita, belita, celita y ferrita. A las ecuaciones encontradas por Bogue se les conoce en la actualidad como las "Ecuaciones de Bogue" (Duda, 1997).

El cálculo del contenido en minerales del clínker mediante las Ecuaciones de Bogue se realiza a partir del conocimiento de la composición de los principales óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃) en el clínker, por tanto si se tiene en cuenta que el horno instalado es de 220 ton/h de clínker (con una significativa inercia) es de interés para los especialistas de Cementos Cienfuegos realizar el cálculo antes de la obtención del clínker y de ahí la necesidad de predecir los porcentajes de los óxidos en el clínker, lo cual se realiza a partir de encontrar como depende el porcentaje de cada uno de los óxidos en el clínker del porcentaje de estos óxidos en la harina, para de esta forma poder hacer correcciones en los gráficos de control del proceso y así evitar elevadas pérdidas económicas por productos fuera de especificaciones, consumo de energía innecesario y emisiones atmosféricas (Información aportada por los especialistas de la empresa).

En la actualidad en Cementos Cienfuegos S.A. no se conocen las mencionadas dependencias.

Teniendo en cuenta lo antes expuesto se identifica como **situación problémica**: El desconocimiento en CCSA de las relaciones de dependencia entre los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

En función de la situación problémica se define como **problema de investigación**: La inexistencia de un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

A partir del problema de investigación se pueden hacer las siguientes **preguntas de investigación**:

¿Cuáles serán los mejores modelos para encontrar los mejores ajustes de las relaciones de dependencia entre los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y los porcentajes de los principales óxidos en la harina?

¿Cuáles serán las relaciones de dependencia entre los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y los porcentajes de los principales óxidos en la harina?

¿A partir de qué ecuaciones podrán calcularse los porcentajes de las fases minerales del clínker conociendo los porcentajes de los principales óxidos en la harina?

El objeto de estudio es:

Los métodos de cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker en empresas de cemento.

Y el campo de acción es:

El método de cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker producido en el Horno 3 de la Empresa Mixta Cementos Cienfuegos S.A mediante un ajuste de curvas.



Como objetivo general se tiene:

Elaborar un Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker producido en el horno 3 de CCSA a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

El objetivo general se desglosó en los siguientes objetivos específicos:

- 1. Estudiar los métodos para cuantificar las fases minerales del clínker en empresas de cemento.
- Establecer un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.
- 3. Validar el método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

Para dar cumplimiento a estos objetivos específicos se realizaron las siguientes tareas de investigación:

- 1. Valoración critica de los métodos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker
- Determinación de los métodos de mejor ajuste para obtener cómo dependen los porcentajes de las fases minerales del clínker de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.
- 3. Establecimiento de un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.
- 4. Validación del método matemático y comparación con los resultados obtenidos por la empresa por análisis químico.

Como hipótesis de investigación se tiene:

Si se elabora un Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker producido en el horno 3 a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina, entonces la empresa CCSA contará con una herramienta para el pronóstico de los porcentajes de las fases



minerales del clínker que permitirá verificar si el clínker a producir está en el rango de las especificaciones del cliente para la calidad del producto.

Variables de la hipótesis

Variables dependientes: los porcentajes de las fases minerales del clínker. Variables independientes: los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

La investigación se **justifica** por la necesidad de evitar la producción de un clínker fuera de especificaciones lo cual evitará elevadas pérdidas económicas, consumo de energía innecesario y emisiones atmosféricas.

La **novedad** está dada por el hecho de que la Fábrica de Cemento de Cienfuegos contará con una herramienta que pronostique los porcentajes de las fases minerales del clínker producido en el horno 3 a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina y le permita poner en práctica un sistema de control de la calidad de la harina que evite la producción de un producto fuera de las especificaciones del cliente.

El **aporte práctico** está dado por la obtención de un Método Matemático concreto para las condiciones de la Empresa Cementos Cienfuegos S.A. a partir del cual se pueden predecir los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

Métodos teóricos

• Analítico-Sintético

Para analizar toda la información relacionada con el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker en la producción de cemento, tratada en la presente investigación y arribar a conclusiones parciales y generales.



Histórico-lógico

Para profundizar en los antecedentes y las teorías de los modelos para el ajuste de curvas y los métodos de cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker permitiendo la confección del marco teórico.

• Inductivo-deductivo

Para dar respuesta a las interrogantes planteadas en el desarrollo del investigativo, particulares trabajo а partir de casos inferir así como proposiciones que posteriormente se deducen, generalizan y particularizan en cuanto al cálculo de las fases minerales nuevamente del clínker.

• Modelación matemática

Para la elaboración y formalización de un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

• Empíricos

Se utilizan para la entrevista individual para recopilar información de los expertos.

Estadísticos

Se utilizan métodos de regresión, ajuste de curvas y se trabaja con el paquete de programas SPSS V15.0.

El trabajo quedó estructurado en Resumen, Resumen en inglés, Índice Introducción, tres capítulos, Conclusiones, Recomendaciones, Bibliografía y Anexos.

Capítulo 1: Análisis de los métodos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

En este capítulo se referencia el proceso de producción de cemento, se da a conocer la composición química del mismo y se describe el Estado del Arte del tema

tratado realizándose una revisión bibliográfica de los métodos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker y el ajuste de curvas.

Capítulo 2: Fundamentos del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

Este capítulo resume los aspectos necesarios, desde el punto de vista teórico, que se emplearon para la elaboración del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

Capítulo 3: Resultados de la aplicación del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con la aplicación del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker, obteniéndose 4 modelos que permiten realizar dicho cálculo, sobre la base de un conjunto de variables que representan los porcentajes de los principales óxidos en la harina, siguiendo las etapas y cada uno de los pasos de estas expuestos en el capítulo anterior.

0

Capítulo I: Análisis de los métodos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

En este capítulo se referencia el proceso de producción de cemento, se da a conocer la composición química del mismo y se describe el Estado del Arte del tema tratado realizándose una revisión bibliográfica de los métodos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker y el ajuste de curvas.

1.1) El proceso de producción de cemento

En la Empresa Cementos Cienfuegos S.A. como en otras empresas cementeras, el proceso de producción del cemento por vía seca, se divide en tres etapas, que son: materias primas, producción de clínker o clinkerización y producción de cementos (Asesor, 2012).

Para la producción de cemento Portland se requiere del empleo de las materias primas fundamentales (caliza, marga y arcilla o correctores), que dan origen al clínker y el uso posterior de aditivos (yeso y zeolita), las cuales al triturarse y molturarse con éste resultan en el producto final, cemento, el cual puede ser de varios tipos, según la resistencia a la compresión. Existiendo así, cemento de resistencia normal, media y cemento de alta resistencia (Asesor, 2012).

La caliza y la marga son los materiales que se utilizan en mayor cantidad y contienen un alto por ciento de carbonato de calcio, además oxido de alúmina, sílice, potasio, sodio. Para producir el cemento se necesita una composición química que los elementos de la marga y la caliza, por sí solos no poseen en la cuantía porcentual exigida, lo cual obliga a tener que introducir una materia prima adicional, la arcilla; que incorpora la alúmina, la sílice y el óxido férrico deficitarios en los primeros para el completamiento de dicha composición (Asesor, 2012).

A continuación se dará una descripción de cada etapa. En la Figura 1 se muestran las etapas y sub-etapas de las que está compuesta el proceso general.



Figura 1. Proceso general de producción del cemento. Fuente: (Taborda, 2009)

1.1.1) Materias primas

El Proceso industrial comienza en la cantera con la extracción de las materias primas, que se efectúa mediante explotaciones a cielo abierto (Asesor, 2012).

La caliza es extraída por explosivos, transportada, triturada y almacenada. La marga también es extraída a voladura, posteriormente transportada, triturada, secada, almacenada y finalmente dosificada. Los correctores se extraen con Buldozer (generalmente) y son transportados a la fábrica siguiendo el mismo curso que la marga (Asesor, 2012).

La caliza, marga, el feldespato, la toba y el perdigón son transportados por camiones desde las canteras actuales hasta el secador ubicado en una nueva instalación. Una vez seca la materia prima fina, se incorpora por medio de las bandas transportadoras existentes hacia el actual almacén de materia prima. Dentro del nuevo concepto de operación, todos los materiales (caliza, caliza)

margosa, marga y perdigón) deberán ser secados y triturados en el área de la trituradora primaria existente (ver figura 2 y 3), en operaciones intermitentes. Una criba de alta eficiencia se encuentra instalada antes de la tolva de alimentación de la trituradora primaria para separar los finos (granulometría menor que 75 mm), que serán alimentados directamente al secador rotatorio ubicado en esta área (Asesor, 2012).





Figura 2. Trituradora. Fuente:(Asesor, 2012)



Figura 3. Área de secado y trituración. Fuente: (Asesor, 2012)

0

Las materias primas trituradas, son conducidas por bandas transportadoras (ver figura 4) hasta los seis silos (ver figura 5) de caliza (2 por línea). En el caso de la marga y el perdigón, toba y feldespato, son transportados inicialmente hasta la fábrica por medio de las bandas para caliza y conducidos a la nave para materiales secos por medio de bandas transportadoras de 500 T/h. Una vez dispuestos en la nave de materia prima seca, la marga y el hierro son transportados por bandas hacia las tolvas de almacenaje intermedio para la dosificación de crudo (Asesor, 2012).



Figura 4. Bandas Transportadoras. Fuente:(Asesor, 2012)



Figura 5. Silos de almacenamiento. Fuente:(Asesor, 2012)

La materia prima dosificada, se envía al molino de crudo donde se produce la harina desde donde se envía a los silos de mezcla u homogeneización (Asesor, 2012).

De los silos de almacenaje, los elevadores de cangilones conducen la harina homogeneizada a la parte superior del precalentador, donde comienza a ponerse en contacto con los gases calientes provenientes de la combustión en los ciclones, terminando su cocción en el en el horno rotatorio donde ocurre la clinkerización (Asesor, 2012).

1.1.2) Clinkerización

Combinados en unas determinadas proporciones, el óxido de calcio, silicio, aluminio y hierro de la harina, son llevados a un horno rotatorio, en el cual avanzan en contracorriente con los gases producidos por la combustión de carbón, petcoke o combinación de ambos (Asesor, 2012).

El calor suministrado por los gases de combustión provoca la descarbonatación del carbonato de calcio, que así se descompone en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO₂), la pérdida de agua de constitución de la arcilla que proporciona la alúmina y sílice, la fundición de óxido de hierro y la elevación de temperaturas hasta los 1700 C^o aproximadamente. Alcanzadas estas condiciones los óxidos se combinan en distintas formas entre sí, con lo cual se obtiene el clínker, como producto fundamental a la salida del horno (Asesor, 2012).

La fuente de calor del horno es el petcoke, durante el proceso normal y durante la arrancada se utiliza el diesel para el precalentamiento por un tiempo de 8 – 10 horas. El producto que sale del horno ya es clínker que debe ser enfriado por el enfriador de parrillas que utiliza aire a temperatura ambiente y pasa por un intercambiador tipo radiador con ventiladores (Asesor, 2012).

La mezcla de aire caliente y polvo de clínker desde la cabeza del enfriador pasa al enfriador tubular donde es enfriado hasta una temperatura inferior a los 70 C°, pasando posteriormente al filtro donde se separa el clínker del aire incorporándose mediante un sinfín al transportador de placa y posteriormente

el clínker es transportado por la cadena de arrastre y elevador de cangilones a los silos de almacenamiento (Asesor, 2012).

1.1.3) Cementos

De los silos de almacenamiento y mediante un proceso de extracción controlada, el clínker es conducido a la molienda de cemento, constituida por molinos de bolas en circuito cerrado que permite obtener una finura de alta superficie específica llamada Blaine. En esta etapa de molienda y mediante básculas automáticas, se incorporan las adiciones requeridas (yeso, caliza y tobas puzolánicas) según el tipo de cemento a obtener (Asesor, 2012).

El producto terminado "Cemento Portland" es controlado por análisis químicos y ensayos físicos en un laboratorio totalmente equipado, para garantizar la calidad del producto final y ser transportado por medios neumáticos a 5 silos de depósito con capacidades de 7700, toneladas; desde donde el cemento se encuentra listo para ser despachado en bolsas y/o granel. Para la primera forma, se cuenta con ensacadoras rotativas automáticas (Asesor, 2012).

El producto ensacado se carga - mediante un sistema semiautomático o automático simultáneamente en plataformas totalmente cubiertas, para igual cantidad de camiones. Para el sistema a granel, el cemento Portland se carga en forma automática por debajo de los silos de almacenamiento, en superficies totalmente cubiertas, tanto para vagones como para camiones tolva (Asesor, 2012).

1.2) Química del cemento (Salinas, 1995)

1.2.1) Transformación química

La transformación química de la materia prima en clínker, ocurre por medio de reacciones en estado sólido llamadas clinkerización. Este proceso involucra la conversión a altas temperaturas, de una mezcla de minerales de origen natural en una nueva mezcla de minerales con propiedades hidráulicas llamada clínker.

Los compuestos principales de la materia prima para la producción de clínker son:

- a) Óxido de calcio, CaO (C).
- b) Dióxido de sílice (silicato), SiO₂ (S).
- c) Óxido de aluminio (aluminato), Al₂O₃ (A).
- d) Óxido férrico, Fe₂O₃ (F).

En el interior del horno, la cal (CaO) reacciona con la sílice (SiO2), la alúmina (Al2O3) y el hierro (Fe2O3) dando origen al clínker, cuyos compuestos o fases principalmente son los siguientes:

- a) Silicato tricálcico, 3CaO-SiO₂ (C₃S).
- b) b. Silicato dicálcico, 2CaO-SiO₂ (C₂A).
- c) Aluminato tricálcico, 3CaO-Al₂O₃ (C₃A).
- d) Ferroaluminato tetracálcico, 4CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ (C₄AF).

Estos cuatro compuestos son fases que se nombran de la siguiente manera: Alita (C₃S), Belita (C₂S), Celita (C₃A) y Felita (C₄AF).

Se considera que primero se forma la felita empleándose todo el hierro y la cantidad de cal y alúmina correspondiente, la alúmina restante reacciona con la cal para formar la celita y el remanente de cal se combina con la sílice para formar belita y alita. Se supone que primero se forma todo el C_2S posible y que luego este reacciona con el exceso de cal para formar el C_3S .

A continuación en la Figura 2 se muestran las principales reacciones que se dan en el proceso de clinkerización:



Figura 2. Reacciones que se dan en el proceso de clinkerización.

Las características de cada uno de estos compuestos son:

Silicato tricálcico

- a) Gran velocidad de hidratación.
- b) Calor de hidratación medio.
- c) Confiere al cemento resistencia elevadas a corta edad.
- d) Estabilidad química aceptable, aunque menor que la del C₂S.

Silicato bicálcico

- a) Velocidad de hidratación baja.
- b) Calor de hidratación bajo.
- c) Confiere al cemento resistencias a largo plazo.
- d) Estabilidad química buena.

Aluminato tricálcico

- a) Gran velocidad de hidratación.
- b) Calor de hidratación elevado.
- c) Confiere algo de resistencia en las primeras 24 horas.
- d) Estabilidad química escasa.

Ferroaluminato tetracálcico

- a) Baja velocidad de hidratación.
- b) Calor de hidratación bajo.
- c) Aporte de resistencia escasa, incluso resta resistencia.
- d) Gran estabilidad química

Teniendo en cuenta las características de estos compuestos o fases, es de suma importancia cuantificarlos sus porcentajes en el clínker con precisión.

1.3) Métodos desarrollados para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker

Para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker se han desarrollado métodos tales como (Tobón, 2006) la Difracción de Rayos–X (C1365-98, 1998), químico–Cálculo Potencial de Bogue (C150-94, 1994) (Clark, 2002) y microscopía óptica (Holderbank, 1975) (Calderón, 1977) (Fundal, 1979) (Camara, 1988) (Rodriguez, 1991) (Arenas, 1997) (Campbell, 1999) (Tobón, 2001). Este último, se realiza mediante conteo manual de puntos (C1356M-96, 1996) o análisis digital de Imágenes (García-Márquez, 2003).

En Cuba (según los especialistas de la empresa CCSA) y el mundo el método clásico de cuantificar los porcentajes de los minerales del clínker es usando las ecuaciones propuestas por Bogué hace cerca de un siglo (Tobón, 2006), conocidas como Cálculo Potencial de Bogue (C150-94, 1994). El cálculo se realiza a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos que están presentes en el clínker. En su formulación estas ecuaciones asumen materias primas con pureza y reacción entre ellas del 100%, lo cual no es cierto para la mayoría de las cementeras, donde se tienen diferentes combinaciones de materias primas y procesos de clinkerización no totalmente controlados. Además el error se incrementa por la formación de compuestos

menores y por la presencia de soluciones sólidas entre los componentes principales y menores (Lawrence, 1998). Ellas fueron planteadas así:

$$C_{3}S = 4.071C_{a}O - (7.6S_{i}O_{2} + 6.718Al_{2}O_{3} + 1.43Fe_{2}O_{3} + 2.852SO_{3})$$
(1.1)

$$C_{2}S = 2.867S_{i}O_{2} - 0.7544C_{3}S$$
(1.2)

$$C_{3}A = 2.65Al_{2}O_{3} - 1.692Fe_{2}O_{3}$$
(1.3)

$$C_{4}AF = 3.043Fe_{2}O_{3}$$
(1.4)

(Taylor, 1997), (Glasser, 1998) y (Lawrence, 1998) muestran como algunos investigadores han concluido que los cálculos con las ecuaciones de Bogué generalmente subestiman el contenido de alita y sobreestiman el de belita y celita hasta en un 10% agregando, que el conteo de puntos mediante microscopía óptica puede producir un resultado más preciso para estas fases.

Autores como (Crumbie, 2006) identifican como una dificultad en el método óptico la cuantificación de los aluminatos (celitas) y ferroaluminatos (ferritas) presentes en la fase intersticial debido principalmente al tamaño tan pequeño de los cristales, los cuales pueden llegar incluso a ser amorfos. Ellos proponen para subsanar esta dificultad el empleo de Difracción de Rayos X Cuantitativa (QXRD) la cual puede ser difícil porque este es un material multifases y varios picos se superponen, sin embargo, ellos plantean que con los desarrollos del método de Rietveld se pueden minimizar o eliminar estos errores.

Aceptando que esta dificultad existe, es importante resaltar que una ventaja comparativa que tiene la microscopía óptica sobre estas otras técnicas es que además de cuantificar las fases permite ver las texturas y las alteraciones en los cristales como son: el tamaño de los cristales, distribución de las fases dentro de la muestra, cluster, retrogradaciones, zonaciones, maclas, etc. (Fundal, 1979) (Glasser, 1998) (Campbell, 1999), y ahora con el desarrollo de

sistemas de análisis digital de imágenes (ADI) esto se puede hacer en muy corto tiempo (García-Márquez, 2003).

No obstante a lo planteado por (Taylor, 1997), (Glasser, 1998) y (Lawrence, 1998), la práctica ha demostrado que en la fabrica de cemento de Cienfuegos Cementos Cienfuegos S.A los cálculos con las ecuaciones de Bogué para cuantificar los porcentajes de los minerales del clínker brindan resultados suficientemente buenos (Información aportada por los especialistas de la empresa).

En el mundo, se han realizado variaciones a las ecuaciones de Bogue ya que cada cementera tiene materias primas y procesos de producción con características propias. Es por esto que autores como (Marciano, 1983), (Taylor, 1989) y (Clark, 2002) han propuesto modificaciones a dichas ecuaciones a partir de las composiciones químicas y mineralógicas para la dosificación y corrección de la pasta, pero ninguna de éstas ha recibido una aceptación general (Tobón, 2006) mostrando que el problema es propio de cada planta.

Todas estas modificaciones han estado en función de la modificación de los coeficientes de las ecuaciones a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en el clínker, pero ninguna de ellas considera estas modificaciones a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

En Colombia ya se conoce la existencia de una modificación de estas ecuaciones en una industria cementera con gran aceptación. Esta modificación se realizó a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en el clínker.

1.3.1) Metodología desarrollada en Colombia (Tobón, 2006)

En la Empresa colombiana Cementos Argos, Planta Cairo, se tomaron 64 muestras puntuales de clínker, provenientes de dos hornos, cubriendo un período de tiempo ocho meses. De cada una de las muestras se conocían los módulos (relaciones entre los óxidos principales) con los que fue dosificado y el estimativo de fases minerales por medio de las ecuaciones de Bogue.

A todas las muestras se les cuantificaron los contenidos mineralógicos a partir del conteo de 2.000 puntos, haciendo barridos horizontales de 1.5 µm y verticales de 2.0 µm, sobre secciones pulidas atacadas con Nital al 2% por 10 segundos (Kihara, 1984). Los pulidos se observaron en un microscopio petrográfico convencional con un objetivo de 20x. Completado el conteo de puntos, se realizaron los cálculos de los porcentajes volumétricos de cada uno de los componentes utilizando las relaciones propuestas por (Campbell, 1999).

Para el ajuste de las modificaciones sugeridas se partió de las ecuaciones originales de Bogue y se utilizaron los resultados petrográficos y el paquete estadístico "STATGRAPHICS PLUS 4.0" para encontrar los coeficientes que generaran una mejor correlación entre los compuestos presentes en las materias primas y la mineralogía desarrollada durante el proceso de clinkerización, dentro de las variaciones propias de esta cementera.

Inicialmente se generaron ecuaciones para cada horno por separado. Posteriormente, las ecuaciones generadas fueron evaluadas en el horno contrario, es decir, las ecuaciones halladas con los datos del horno 1 se validaron con respecto a los del horno 2 y viceversa.

1.3.2) Resultados obtenidos en Cementos Argos, Planta Cairo (Tobón, 2006)

Del análisis comparativo, entre los porcentajes mineralógicos del clínker obtenidos a partir de la cuantificación petrográfica y de la estimación por el método de Bogue, se encontraron diferencias hasta del 5% entre los valores para estos dos métodos. Esto ha llevado a que la fábrica en cuestión, dado que usa las ecuaciones clásicas de Bogue, subestime la producción mineralógica en su clínker, con el consecuente incremento del consumo energético que esto conlleva (figura 1 y 2).



Figura 3. Comparación alita química versus petrográfica



Figura 4. Comparación belita química versus petrográfica

Las ecuaciones obtenidas para el horno 1 fueron: • Para la alita $C_3S=1.67822CaO - (2.59365SiO_2 - 1.41406Al_2O_3 - 0.355607Fe_2O_3 + 1.95555SO_3)$ Esta ecuación presenta un ajuste del 99.83%.

Para la belita
 C₂S=2.83395SiO₂-0.683842C₃S

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.67%.

Para la celita
 C₃A=2.94914Al₂O₃-1.99216Fe₂O₃

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.98%.

• Para la felita

 $C_4AF = 3.24762Fe_2O_3$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.98%.

Las ecuaciones obtenidas para el horno 2 fueron:

• Para la alita

 $C_3S=2.09736CaO - (3.18096SiO_2 + 2.91252Al_2O_3 - 2.9125Al_2O_3 - 2.9$

1.38557Fe₂O₃+0.952585SO₃)

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.79%.

Para la belita

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.75%.

Para la celita
 C₃A=2.80281Al₂O₃-1.798816Fe₂O₃

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.90%.

Para la felita

C₄AF=3.21512Fe₂O₃

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.95%.

1.4) Ecuaciones de Bogue y métodos matemáticos empleados para sus modificaciones

Como se mencionó en el epígrafe anterior, en el mundo se han realizado varias modificaciones a las Ecuaciones de Bogue. El método matemático empleado para ello ha sido el análisis de regresión, más específicamente el análisis de regresión lineal múltiple.

1.1.4) Análisis de regresión

El análisis de regresión es un proceso estadístico para la estimación de las relaciones entre variables. Incluye muchas técnicas para el modelado y análisis de diversas variables, cuando la atención se centra en la relación entre una variable dependiente y una o más variables independientes. Más específicamente, el análisis de regresión ayuda a entender cómo el valor típico de la variable dependiente (o 'Variable Criterio') cambia cuando cualquiera de las variables independientes es variada, mientras que se mantienen las otras variables independientes fijas. Más comúnmente, el análisis de regresión estima la esperanza condicional de la variable dependiente dadas las variables independientes, es decir, el valor promedio de la variable dependiente cuando se fijan las variables independientes. Con menor frecuencia, la atención se centra en un cuantil, u otro parámetro de localización de la distribución condicional de la variable dependiente dadas las variables independientes. En todos los casos, el objetivo es la estimación de una función de las variables independientes llamada la función de regresión. El análisis de regresión, también es de interés para caracterizar la variación de la variable dependiente en torno a la función de regresión que puede ser descrito por una distribución de probabilidad.

El análisis de regresión es ampliamente utilizado para la predicción y previsión, donde su uso tiene superposición sustancial con el campo de aprendizaje automático. El análisis de regresión se utiliza también para comprender que tanto las variables independientes están relacionadas con la variable dependiente, y explorar las formas de estas relaciones. En circunstancias limitadas, el análisis de regresión puede utilizarse para inferir relaciones causales entre las variables independientes y dependientes. Sin embargo, esto puede llevar a ilusiones o falsas relaciones, por lo que se recomienda precaución, por ejemplo, la correlación no implica causalidad.

Se han desarrollado muchas técnicas para llevar a cabo análisis de regresión. Métodos familiares tales como regresión lineal y regresión de mínimos cuadrados ordinarios son paramétricos, en los que la función de regresión se define en términos de un número finito de parámetros desconocidos que se estiman a partir de los datos. Regresión no paramétrica se refiere a las técnicas que permiten que la función de regresión mienta en un conjunto específico de funciones, que puede ser de dimensión infinita.

El desempeño de los métodos de análisis de regresión en la práctica depende de la forma del proceso de generación de datos, y cómo se relaciona con el método de regresión que se utiliza. Dado que la forma verdadera del proceso de generación de datos generalmente no se conoce, el análisis de regresión depende a menudo hasta cierto punto de hacer suposiciones acerca de este proceso. Estos supuestos son a veces comprobables si una cantidad suficiente de datos está disponible. Los modelos de regresión para la predicción a menudo son útiles incluso cuando los supuestos son violados moderadamente, aunque pueden no funcionar de manera óptima. Sin embargo, en muchas aplicaciones, sobre todo con pequeños efectos o las cuestiones de causalidad sobre la base de los datos de observación, los métodos de regresión pueden dar resultados engañosos (Freedman, 2005).

Los modelos de regresión mas utilizados son los modelos lineales (Delgado, 2008). A continuación se expondrá la teoría relacionada con estos modelos.

1.1.4.1) Regresión lineal múltiple

El modelo general de regresión lineal múltiple se puede expresar de la forma siguiente:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \ldots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon_i$$
 (1.5)

Los β_j son los parámetros del modelo, que se estiman a partir de los datos de una muestra de tamaño *n* empleando el método de mínimos cuadrados ordinarios. La ecuación anterior expresa en forma abreviada el siguiente sistema de ecuaciones:

$$y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1}x_{11} + \beta_{2}x_{21} + \dots + \beta_{k}x_{k1} + \varepsilon_{1}$$

$$y_{2} = \beta_{0} + \beta_{1}x_{12} + \beta_{2}x_{22} + \dots + \beta_{k}x_{k2} + \varepsilon_{2}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$y_{n} = \beta_{0} + \beta_{1}x_{1n} + \beta_{2}x_{2n} + \dots + \beta_{k}x_{kn} + \varepsilon_{n}$$
(1.6)

En notación matricial compacta queda de la siguiente forma:

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (1.7)$$

donde Y es el vector formado por las *n* observaciones de la variable dependiente, el vector β de orden k+1 está conformado por los coeficientes de regresión, *X* es la matriz de datos de orden $n \times (k+1)$, y ε es el vector de las perturbaciones aleatorias de *n* filas (Greene, 2003).

Los supuestos básicos del análisis de regresión múltiple son:

1. Esperanza matemática nula.

- $E\left(\frac{\varepsilon}{x_1}\right) = 0$
- 2. No existe autocorrelación (Independencia) entre las componentes aleatorias.

 $Cov(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0; \forall i \neq j$

3. Igualdad de varianza (Homocedasticidad).

$$\sigma_i^2 = \sigma^2; \forall i = \overline{1, n}$$

- 4. Las variables independientes son no aleatorias sino controladas.
- 5. No existe multicolinealidad (No colinealidad) entre las variables independientes, o sea, ninguna de las variables independientes es combinación lineal de las restantes.
- 6. El vector de las perturbaciones aleatorias sigue distribución normal multivariada con media cero y matriz de varianza $\sigma^2 I$ (Normalidad).

$$\varepsilon \to N(0,\sigma^2 I)$$

7. No existen errores de especificación (Linealidad).

Este supuesto consiste en que el modelo estimado expresa las relaciones funcionales correctas entre la variable dependiente y las independientes, además no existen en el modelo variables irrelevantes ni faltan variables importantes (Greene, 2003).

El incumplimiento de alguno de los supuestos 1, 2, 3, 4 y 7 incide directamente en la calidad de los estimadores al perder la propiedad de ser estimadores de mínima varianza, esto provoca, en el caso de los supuestos 2, 4 y 7 que las pruebas T de Student y las estimaciones por intervalos dejan de ser válidas. El incumplimiento del supuesto de normalidad de la componente aleatoria invalida todas las inferencias de un modelo de regresión (Damodar, 2004).

La medida básica del error de predicción de un modelo de regresión es el residuo (Hair, et al., 1999). El método básico para el análisis de incumplimiento de supuestos son precisamente los gráficos de los residuos.



Estos pueden graficarse contra los valores pronosticados de la variable dependiente y/o las variables independientes por separado. La idea consiste en determinar si existen en estos gráficos determinados patrones de comportamiento que permitan identificar el incumplimiento de algún o algunos supuestos (García, 2010).

También existen pruebas de hipótesis para el análisis de algunos de estos supuestos: prueba de Durbin-Watson para la autocorrelación; prueba de Glejser para la homocedasticidad; prueba de Kolmogorov-Smirnov para la normalidad, etc (García, 2010).

El objetivo del análisis de regresión es encontrar el vector de los estimadores mínimos cuadrados ordinarios de los parámetros del modelo (1.5). Con este propósito se procede a minimizar la siguiente función:

$$L = \sum_{i=1}^{n} \left[y_i - \left(\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_{1i} + \hat{\beta}_2 x_{2i} + \dots + \hat{\beta}_k x_{ki} \right) \right]^2$$
(1.8)

Los estimadores mínimos cuadráticos $\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2, \dots, \hat{\beta}_k$ se obtienen de derivar (1.8) e igualarla a cero. Esto se expresa como sigue:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \beta}\right)\Big|_{\left(\hat{\beta}_{1},\ldots,\hat{\beta}_{k}\right)}=0 \quad (1.9)$$

Los estimadores obtenidos por (1.9) se obtienen a partir de la expresión:

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T Y$$
 (1.10)

Si X es una matriz de rango completo, entonces el vector $\hat{\beta}$ es único y minimiza la suma de los residuos al cuadrado (Greene, 2003).

1.5) Problema presentado por los métodos desarrollados para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker

Los métodos explicados anteriormente para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker necesitan que este producto ya esté producido para dicha cuantificación, o sea, ninguno permite cuantificar los porcentajes de las fases minerales antes de la producción del clínker. En el caso particular de las Ecuaciones de Bogue como ya se mencionó todas las modificaciones de estas ecuaciones han estado en función de la modificación de los coeficientes de las ecuaciones a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en el clínker, pero ninguna de ellas considera estas modificaciones a partir del conocimiento de los porcentajes de los óxidos en la harina, mediante lo cual podrían predecirse los porcentajes de cada una de las fases minerales del clínker que es el interés actual de los especialistas de la empresa cementera Cementos Cienfuegos S.A.

1.6) Conclusiones parciales del capítulo

Los métodos que se usan en la actualidad para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker producido en la Empresa Mixta Cementos Cienfuegos S.A. no responden a las necesidades actuales de los especialistas de esta industria, por tanto se hace necesaria la elaboración de un nuevo método que considere las exigencias de los expertos.

En el análisis de la literatura revisada se observa que lo más utilizado para la cuantificación de las fases minerales del clínker son las Ecuaciones de Bogue. Estas usan para el cálculo de las fases minerales los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y no en la materia prima.

La regresión lineal múltiple ha sido empleada para la modificación de las Ecuaciones de Bogue y estas modificaciones se usan en algunas cementeras



del mundo para la cuantificación de las fases minerales del clínker pero el cálculo se realiza a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y no en la materia prima.


Capítulo II: Fundamentos del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

En el capitulo anterior se explicó la necesidad de elaborar un método para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la materia prima, por tanto en este capítulo se resumen los aspectos necesarios, desde el punto de vista teórico, que se emplearon para la elaboración del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

2.1) Descripción del método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker

El método se organiza metodológicamente en dos etapas básicas:

- 1. Recopilación de la información y preparación de los datos.
- 2. Establecimiento de los modelos matemáticos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

Cada una de las etapas consta de un conjunto de pasos. La siguiente figura muestra las etapas con sus correspondientes pasos.



Figura 6. Etapas y pasos del método para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker. Fuente: Elaboración propia.

El hecho de que el método conste de las etapas mencionadas anteriormente se debe a lo siguiente:

Si se conoce que el porcentaje de cada óxido en el clínker depende del porcentaje del mismo óxido en la harina (Información aportada por los especialistas de la industria), determinando estas dependencias podría predecirse el porcentaje de cada una de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina, por tanto se deben determinar las relaciones funcionales existentes entre los porcentajes de los óxidos en el clínker y en la harina.

Sea

$$CaO = f(CaOH)$$
 (2.1)

la relación funcional entre el óxido de calcio en el clínker y el óxido de calcio en la harina, donde:

CaO es el óxido de calcio en el clínker

y

CaOH es el óxido de calcio en la harina,

 $SiO_2 = f(SiO_2H)$ (2.2)

la relación funcional entre el dióxido de sílice en el clínker y el dióxido de sílice en la harina, donde:

SiO₂ es el dióxido de sílice en el clínker

y

 SiO_2H es el dióxido de sílice en la harina,

$$Al_2O_3 = f(Al_2O_3H)$$
 (2.3)

la relación funcional entre el óxido de aluminio en el clínker y el óxido de aluminio en la harina, donde:

 Al_2O_3 es el óxido de aluminio en el clínker

y

 Al_2O_3H es el óxido de aluminio en la harina,

$$Fe_2O_3 = f(Fe_2O_3H)$$
 (2.4)

la relación funcional entre el óxido de hierro en el clínker y el óxido de hierro en la harina, donde:

 Fe_2O_3 es el óxido de hierro en el clínker

у

 Fe_2O_3H es el óxido de hierro en la harina y

$$SO_3 = f(SO_3H)$$
 (2.5)

la relación funcional entre el trióxido de azufre en el clínker y el trióxido de azufre en la harina, donde:

SO3 es el trióxido de azufre en el clínker

у

 SO_3H es el trióxido de azufre en la harina, si sustituimos (2.1), (2.2), (2.3), (2.4) y (2.5) en

$$C_{3}S = 4.071C_{a}O - (7.6S_{i}O_{2} + 6.718Al_{2}O_{3} + 1.43Fe_{2}O_{3} + 2.852SO_{3})$$
(1.1)

$$C_{2}S = 2.867S_{i}O_{2} - 0.7544C_{3}S$$
(1.2)

$$C_{3}A = 2.65Al_{2}O_{3} - 1.692Fe_{2}O_{3}$$
(1.3)

$$C_{4}AF = 3.043Fe_{2}O_{3}$$
(1.4)

obtenemos:

$$C_{3}S = 4.071f(C_{a}OH) - \begin{pmatrix} 7.6f(S_{i}O_{2}H) + 6.718f(Al_{2}O_{3}H) + \\ +1.43f(Fe_{2}O_{3}H) + 2.852f(SO_{3}H) \end{pmatrix}$$
(2.6)
$$C_{2}S = 2.867f(S_{i}O_{2}H) - 0.7544C_{3}S \quad (2.7)$$

$$C_{3}A = 2.65f(Al_{2}O_{3}H) - 1.692f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.8)$$

$$C_{4}AF = 3.043f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.9)$$

y con estas ecuaciones (2.6), (2.7), (2.8) y (2.9) puede predecirse el porcentaje de cada una de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina, pero para la obtención de las ecuaciones anteriores se debe recopilar información y preparar los datos relacionados con los porcentajes de los óxidos tanto en la harina como en el clínker y establecer los modelos (2.6), (2.7), (2.8) y (2.9) después de hallar las relaciones funcionales (2.1), (2.2), (2.3), (2.4) y (2.5).

2.2) Etapa I: Recopilación de la información y preparación de los datos

La etapa de recopilación de la información y preparación de los datos es de vital importancia en toda investigación.

En este epígrafe se explican los pasos establecidos en el epígrafe anterior que forman parte de la primera etapa del método elaborado.

2.2.1) Selección de la muestra

En la presente investigación se trabaja con toda la información generada en un período productivo que se considerada representativo del proceso productivo y de la calidad de los materiales que se utilizan. Los datos se corresponden con los resultados de los análisis químicos que se realizan en la fábrica y están contenidos en una base de datos en formato .xls que contiene las variables:

CaO: que representa el porcentaje de óxido de calcio en el clínker,

CaOH : que representa el porcentaje de óxido de calcio en la harina,

*SiO*₂: que representa el porcentaje de dióxido de sílice en el clínker,

 SiO_2H que representa el porcentaje de dióxido de sílice en la harina,

Al₂O₃ que representa el porcentaje de óxido de aluminio en el clínker,

 Al_2O_3H que representa el porcentaje de óxido de aluminio en la harina,

Fe₂O₃ que representa el porcentaje de óxido de hierro en el clínker,

 Fe_2O_3H que representa el porcentaje de óxido de hierro en la harina,

SO3 que representa el porcentaje de trióxido de azufre en el clínker,

 SO_3H que representa el porcentaje de trióxido de azufre en la harina,

 C_3S que representa el porcentaje de alita en el clínker,

 C_2S que representa el porcentaje de belita en el clínker,

 $C_{3}A$ que representa el porcentaje de celita en el clínker

у

C₄AF que representa el porcentaje de ferrita en el clínker,

2.2.2) Análisis exploratorio de las variables

Con el fin de conocer el comportamiento de las variables que se utilizan en el estudio y sus relaciones se procede a realizar un análisis exploratorio de los datos, en cuanto a estadísticos descriptivos, intervalos de confianza para la media, gráficos de tallos y hojas, diagramas de cajas, correlaciones bivariadas de Pearson y diagramas de dispersión entre las variables correspondientes.

En este paso se contrastan los resultados obtenidos con los requerimientos técnicos de estas variables en la producción del clínker. Además se excluyen de los análisis para obtener los modelos de regresión los valores atípicos encontrados para cada una de las variables.

2.2.3) Formación de intervalos de las variables independientes

En el estudio de las correlaciones entre los porcentajes de los óxidos en la harina y en el clínker se ha establecido que las relaciones entre estos son relaciones lineales (Información aportada por los especialistas), cuestión que no se observa con claridad en los gráficos de dispersión y en los coeficientes de correlación de Pearson entre estas variables obtenidos en el análisis exploratorio de datos, donde estos coeficientes de correlación son estadísticamente significativos pero expresan relaciones muy débiles que no conducen a modelos de regresión adecuados, por tanto y en base al comportamiento de los óxidos en el clínker que muestran que cuando en la harina se producen incrementos pequeños, menores o iguales a 0.1% para la variable CaOH, 0.02% para las variables SO₃H, Al₂O₃H y Fe₂O₃H y en el caso del SiO₂H inferiores o iguales a 0.05%, estos incrementos no inciden significativamente en los porcentajes de estos óxidos en el clínker, se procede a formar intervalos de amplitud menor o igual a 0.1 para la variable CaOH, menor o igual a 0.02 para las variables SO₃H, Al₂O₃H y Fe₂O₃H y menor o igual a 0.05 para la variable SiO₂H y a tomar como valores para las variables independientes los puntos medios de cada uno de estos intervalos y como valores correspondientes de las variables dependientes los puntos medios de los intervalos correspondientes.

2.3) Etapa II: Establecimiento de los modelos

En la segunda etapa del método elaborado se tiene como objetivo el establecimiento de los modelos:

$$C_{3}S = 4.071f(C_{a}OH) - \begin{pmatrix} 7.6f(S_{i}O_{2}H) + 6.718f(Al_{2}O_{3}H) + \\ +1.43f(Fe_{2}O_{3}H) + 2.852f(SO_{3}H) \end{pmatrix}$$
(2.6)

Capítulo 2

$$C_{2}S = 2.867 f(S_{i}O_{2}H) - 0.7544C_{3}S \quad (2.7)$$

$$C_{3}A = 2.65 f(Al_{2}O_{3}H) - 1.692 f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.8)$$

$$C_{4}AF = 3.043 f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.9)$$

En este epígrafe se explican los pasos establecidos en el primer epígrafe de este capítulo que forman parte de esta etapa del método.

2.3.1) Decisión sobre que modelo matemático utilizar

Para el establecimiento de los modelos

$$C_{3}S = 4.071f(C_{a}OH) - \begin{pmatrix} 7.6f(S_{i}O_{2}H) + 6.718f(Al_{2}O_{3}H) + \\ +1.43f(Fe_{2}O_{3}H) + 2.852f(SO_{3}H) \end{pmatrix}$$
(2.6)
$$C_{2}S = 2.867f(S_{i}O_{2}H) - 0.7544C_{3}S \quad (2.7)$$

$$C_{3}A = 2.65f(Al_{2}O_{3}H) - 1.692f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.8)$$

$$C_{4}AF = 3.043f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.9)$$

de acuerdo con lo planteado en el primer epígrafe de este capítulo se deben determinar las relaciones funcionales existentes entre los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y en la harina, o sea, se deben determinar las curvas de mejor ajuste para las ecuaciones

$$CaO = f(CaOH) (2.1)$$

$$SiO_{2} = f(SiO_{2}H) (2.2)$$

$$Al_{2}O_{3} = f(Al_{2}O_{3}H) (2.3)$$

$$Fe_{2}O_{3} = f(Fe_{2}O_{3}H) (2.4)$$

$$SO_{3} = f(SO_{3}H) (2.5)$$

En matemática existe toda una teoría desarrollada para lograr el objetivo anterior. A esta teoría se le conoce con el nombre de "ajuste de curvas".

Ajuste de curvas

El ajuste de curvas consiste (en el caso de que se tiene una tabla de *n* puntos) en dadas *m* + 1 funciones $g_0(x), g_1(x), \dots, g_m(x)$ obtener *m* + 1 coeficientes $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_m$ de forma tal que:

$$f(x) = \beta_0 g_0(x) + \beta_1 g_1(x) + \ldots + \beta_m g_m(x) \quad (2.10)$$

se aproxime a la función y(x) que proporciona los valores $y_1, y_2, ..., y_n$ (Fernandes, 2005).

El ajuste de curvas puede implicar la interpolación (Kiusalaas, 2005a) (Kiusalaas, 2005b), donde se requiere un ajuste exacto a los datos, o el suavizado (Guest, 1961), en el que se construye una función "suave" que se ajusta aproximadamente a los datos. Un tema relacionado es el análisis de regresión (Motulsky, 2004) (Freund, 2006), que se centra más en cuestiones de inferencia estadística, tales como la cantidad de incertidumbre que está presente en una curva que se ajuste a los datos observados con errores aleatorios.

En el problema tratado no se puede obtener un ajuste exacto a todos los puntos ya que existen valores de las variables independientes para los cuales se tienen más de un valor de las variables dependientes. Teniendo esto en cuenta se debe recurrir a encontrar una aproximación suavizada de las relaciones antes mencionadas y para ello se puede realizar un análisis de regresión, más específicamente un análisis de regresión lineal simple.

Regresión lineal simple

Un modelo de regresión simple contiene sólo una variable independiente (explicativa) y es lineal con respecto tanto a los parámetros de regresión como a la variable dependiente. El modelo se expresa como

$$Y_i = \beta_1 + \beta_2 X_i + \varepsilon_i \quad (2.11)$$

donde el parámetro β_1 es el intercepto (en el eje y) y el parámetro de regresión β_2 es la pendiente de la línea de regresión. El término del error aleatorio ε_i se supone que es no correlacionado con media 0 y varianza constante (Silverman, 2003).

El objetivo principal de la regresión lineal es ajustar una línea recta a través de los datos que predice *Y* basado en *X*, es decir obtener el modelo

$$\hat{Y}_i = \hat{\beta}_1 + \hat{\beta}_2 X_i$$
 (2.12)

Para estimar el intercepto y la pendiente que determinan esta línea, se utiliza normalmente el método de mínimos cuadrados (Silverman, 2003).

Con este método de regresión, los parámetros son encontrados de manera tal que la suma de los cuadrados de los residuos (es decir, las diferencias entre los valores observados de la variable resultado y los valores ajustados $\hat{\varepsilon}_i = Y_i - \hat{Y}_i$) sea minimizada (Silverman, 2003), o sea, se minimiza la función

$$\sum \varepsilon_{i}^{2} = \sum \left(Y_{i} - \hat{\beta}_{1} - \hat{\beta}_{2} X_{i} \right)^{2} \quad (2.13)$$

Los valores de los parámetros que producen el mínimo se obtienen aplicando el cálculo diferencial. El proceso de diferenciación produce las ecuaciones:

$$\sum Y_{i} = N\hat{\beta}_{1} + \hat{\beta}_{2} \sum X_{i} \quad (2.14)$$
$$\sum Y_{i}X_{i} = \hat{\beta}_{1} \sum X_{i} + \hat{\beta}_{2} \sum X_{i}^{2} \quad (2.15)$$

en donde *N* es el tamaño de la muestra. Estas ecuaciones se conocen como *ecuaciones normales*. Al resolverlas se obtiene

$$\hat{\beta}_{2} = \frac{\sum \left(X_{i} - \overline{X}\right) \left(Y_{i} - \overline{Y}\right)}{\sum \left(X_{i} - \overline{X}\right)^{2}} \quad (2.16)$$
$$\hat{\beta}_{1} = \overline{Y} - \hat{\beta}_{2} \overline{X} \quad (2.17)$$

siendo \overline{X} y \overline{Y} las medias muestrales de X y Y respectivamente (Damodar, 2004).

El valor de Y ajustado se calcula como una función del valor de X dado y los parámetros estimados. Por ejemplo, en la ecuación

$$Y_i = \beta_1 + \beta_2 X_i + \varepsilon_i \quad (2.11)$$

una vez que las estimaciones de β_1 y β_2 son obtenidas del análisis de regresión, el valor predicho de Y para cualquier valor de X se calcula como $\beta_1 + \beta_2 x$ (Silverman, 2003).

2.3.2) Estimación de los modelos con una muestra aleatoria

Los modelos de regresión que se emplean con el propósito de realizar estimaciones deben caracterizarse por poseer una capacidad de pronóstico que se ajuste a las necesidades de la actividad a la cual están destinados, además de comportarse de forma estable ante cambios de la muestra en la misma población en que son estimados.

Con el objetivo de verificar estas cualidades se estiman los modelos con una muestra aleatoria del 50% de los datos para realizar las verifaciones con el 50 % restante (Antón & Tusell, 2007).

En este paso se estiman 5 modelos (Ecuaciones (2.18), (2.19), (2.20), (2.21) (2.22)) de regresión lineal simple con las variables independientes óxidos en la harina sobre las variables dependientes correspondientes a óxidos en el clínker, en base a la muestra constituida por los puntos medios de los intervalos creados en cada una de las variables independientes y cada uno de los puntos medios correspondientes en las variables dependientes tal como fue explicado en el subepígrafe 2.2.3.

En estos modelos los parámetros β_1 y β_2 se han denotado como β_{11} y β_{21} para indicar que son los parámetros de los modelos estimados con la primera muestra aleatoria del 50% de los datos.

$$CaO_{i} = \beta_{11} + \beta_{21}CaOH_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.18)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{11} + \beta_{21}SiO_{2}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.19)$$

$$SO_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}SO_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.20)$$

$$Al_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Al_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.21)$$

$$Fe_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Fe_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.22)$$

2.3.3) Verificación de la validez de los modelos (Damodar, 2004)

Para verificar la validez de los modelos estimados se utiliza la Prueba *T* de Student que permite verificar, con un nivel de significación α , la hipótesis de nulidad que plantea que el parámetro $\beta_2 = 0$ contra la hipótesis alternativa que plantea que $\beta_2 \neq 0$.

En caso de rechazo de H_0 indica que el modelo lineal es válido.

Otro elemento de utilidad para evaluar la calidad del ajuste es el uso del coeficiente de determinación $R^2 = \frac{SC \operatorname{Re} g}{SCT}$, donde

SC Reg: es la suma de los cuadrados de regresión

у

SCT : es la suma de cuadrados totales

Este coeficiente cumple la desigualdad $0 \le R^2 \le 1$ y muestra el porciento de variabilidad de la variable dependiente que es explicada por el modelo. Un coeficiente de determinación alto indica un buen ajuste.

2.3.4) Verificación de la estabilidad de los modelos

Con este propósito se estiman los modelos:

$$CaO_{i} = \beta_{12} + \beta_{22}CaOH_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.23)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{12} + \beta_{22}SiO_{2}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.24)$$

$$SO_{3i} = \beta_{12} + \beta_{22}SO_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.25)$$

$$Al_{2}O_{3i} = \beta_{12} + \beta_{22}Al_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.26)$$

$$Fe_{2}O_{3i} = \beta_{12} + \beta_{22}Fe_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.27)$$

con el 50% de los datos no seleccionados en la estimación de los modelos

$$CaO_{i} = \beta_{11} + \beta_{21}CaOH_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.18)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{11} + \beta_{21}SiO_{2}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.19)$$

$$SO_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}SO_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.20)$$

$$Al_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Al_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.21)$$

$$Fe_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Fe_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.22)$$

y se compara el parámetro correspondiente a la variable independiente en los modelos resultantes contra el valor del parámetro obtenido en el primer modelo estimado ($\beta_0 = \beta_{21}$), utilizando la prueba *T* de Student (Damodar, 2004) es decir se verifican las hipótesis:

*H*₀: $\beta_{22} = \beta_0$ contra *H*₁: $\beta_{22} \neq \beta_0$

El nivel de significación de la prueba es α

El estadígrafo de prueba es $T = \frac{\hat{\beta}_{22} - \beta_0}{SE(\hat{\beta}_{22})}$

siendo $SE(\hat{\beta}_{22})$ el error estándar del parámetro $\hat{\beta}_{22}$.

La región crítica de esta prueba es $\left|T\right| > T_{1-\frac{\alpha}{2}}^{(n-1)}$

En estos nuevos modelos los parámetros β_1 y β_2 se han denotado como β_{12} y β_{22} para indicar que son los parámetros de los modelos estimados con la segunda muestra aleatoria del 50% de los datos, o sea con el 50% de los datos no seleccionados para la estimación de los primeros modelos.

2.3.5) Análisis de la capacidad de pronóstico

Para verificar la capacidad de pronóstico de los modelos

$$CaO_{i} = \beta_{11} + \beta_{21}CaOH_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.18)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{11} + \beta_{21}SiO_{2}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.19)$$

$$SO_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}SO_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.20)$$

$$Al_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Al_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.21)$$

$$Fe_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Fe_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.22)$$

se aplica la prueba *T* de Student en 2 poblaciones para comparar los pronósticos de estos modelos con los datos no utilizados para la estimación de los mismos y los valores de la variable dependiente no seleccionados. Este resultado permite determinar que existe una capacidad de pronóstico adecuada cuando no se rechaza H_0 .

2.3.6) Análisis de los supuestos

El análisis de los supuestos permite verificar el cumplimiento de los supuestos del modelo de regresión lineal; que en el caso del supuesto de normalidad es la garantía de las inferencias que se hagan en el modelo estimado y en el caso de los restantes supuestos se garantiza que los estimadores mínimos cuadrados ordinarios de los parámetros del modelo son de mínima varianza. Estos análisis se realizan a partir de los residuos de los modelos estimados (Damodar, 2004).

Con el objetivo de comprobar cada uno de los supuestos del modelo de regresión lineal mencionados en el Capitulo I se puede aplicar lo siguiente:

1. Para el supuesto de "Esperanza matemática nula" ($E\left(\frac{\varepsilon}{x_1}\right) = 0$), se

puede utilizar el análisis de los residuos mediante la prueba T de Student contrastando la hipótesis nula que la componente aleatoria ε_i tiene media 0 contra la hipótesis alternativa que es diferente de 0 (Walpole, Myers, & Myers, 1999). El incumplimiento de este supuesto no es crítico en el presente estudio debido a que su incumplimiento solo afecta la calidad del estimador de la constante del modelo β_1 que en el problema tratado no tiene interpretación significativa producto que las variables independientes oscilan en intervalos alejados de 0.

2. Para el supuesto de "No autocorrelación entre las componentes aleatorias" ($Cov(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0; \forall i \neq j$) se puede emplear el estadístico de Durbin-Watson (1951) el cual proporciona información sobre el grado de independencia existente entre ellas.

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^{n} (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2} \quad (2.28)$$

El estadístico de prueba DW oscila entre 0 y 4 y toma el valor 2 cuando las componentes aleatorias son independientes. Los valores mayores que 2 indican autocorrelación positiva y los menores que 2 negativa. Un criterio práctico es asumir no autocorrelación entre las componentes cuando *DW* toma valores entre 1,5 y 2,5.

La prueba de hipótesis de Durbin-Watson contrasta la hipótesis nula de no autocorrelación cuando el estadígrafo de prueba DW pertenece a la región de aceptación: $D_U \le DW \le 4 - D_U$ y se asume autocorrelación cuando el estadígrafo de prueba pertenece a la región crítica: $(DW < D_L) \lor (DW > 4 - D_L)$, siendo D_L y D_U los limites inferior y superior respectivos de un intervalo que depende de la cantidad de variables independientes del modelo, de tamaño de la muestra y del nivel de significación de la prueba. Estos valores están tabulados en (Damodar, 2004). Una alternativa cuando la prueba de Durbin-Watson no cumple con los supuestos establecidos es análisis del gráfico de los residuos mediante el gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$. Cuando estos gráficos muestran una configuración sistemática, es decir no se muestran de forma aleatoria se asume la existencia de autocorrelación (Walpole, et al., 1999).

3. El supuesto de "Homocedasticidad" se puede verificar mediante gráficos y pruebas de hipótesis en base a las configuraciones de tales gráficos. Cuando estos gráficos se muestran en una nube de puntos paralelas al eje de abscisas indican no violación del supuesto. Un primer gráfico a observar es el gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente, si este gráfico muestra alguna relación se puede realizar el gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, la existencia de relación entre residuos y variable independiente permite afirmar la existencia de heterocedasticidad (Walpole, et al., 1999).

Como pruebas pueden utilizarse La Prueba de Glejser y la de Park.

La Prueba de Glejser se basa en una regresión auxiliar entre el módulo de los residuos como variable dependiente y la variable independiente, considerando una relación lineal, inversa o raíz cuadrada según se aprecie en los gráficos correspondientes. Esta prueba verifica la hipótesis nula de existencia de homocedasticidad contra la hipótesis alternativa que plantea la existencia de heterocedasticidad. Se basa en la prueba T de Student sobre el parámetro correspondiente a la variable independiente del modelo auxiliar planteado. Si se rechaza la hipótesis nula se puede concluir que existe heterocedasticidad, en

caso contrario no se puede asumir la homocedasticidad (Walpole, et al., 1999).

La prueba de Park es semejante a la prueba de Glejser solo que la regresión auxiliar que utiliza supone que la relación entre los residuos al cuadrado y la variable independiente considerada es exponencial (Walpole, et al., 1999). En este caso la regresión auxiliar es:

$$\ln(\varepsilon_i^2) = \alpha_1 + \alpha_2 \ln(X_i) \quad (2.29)$$

- El supuesto "Las variables independientes son no aleatorias sino controladas" se asume en función de la información aportada por los especialistas.
- 5. El supuesto "No existe multicolinealidad entre las variables independientes" no tiene sentido que se compruebe en regresión simple, pues es imprescindible la presencia de más de una variable independiente.
- 6. Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se puede emplear el Histograma de los residuos tipificados el cual informa sobre el grado en el que los residuos tipificados se aproximan a una distribución normal (Walpole, et al., 1999).

La prueba de Kolmogorov-Smirnov es una alternativa analítica para el análisis de este supuesto que tiene el inconveniente que cuando las muestras son grandes con pequeñas desviaciones de la normalidad se rechaza tal hipótesis, en cuyo caso puede utilizarse la prueba Chicuadrado de bondad de ajuste (Walpole, et al., 1999).



7. Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se puede emplear un diagrama de dispersión de los residuos contra la variable independiente, el cual no debe mostrar forma funcional distinta a la constante. También puede verificarse utilizando la prueba *T* de Student cuando el parámetro de la variable independiente resulta no significativo (Walpole, et al., 1999).

2.3.7) Estimación de los modelos finales y verificación de supuestos

En este paso se estiman los parámetros de los modelos de regresión lineal con el 100% de los datos y se verifican los supuestos para cada uno de los nuevos modelos ((2.30), (2.31), (2.32), (2.33) y (2.34)) empleando las mismas técnicas explicadas en el subepígrafe anterior.

$$CaO_{i} = \beta_{1} + \beta_{2}CaOH_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.30)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{1} + \beta_{2}SiO_{2}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.31)$$

$$SO_{3i} = \beta_{1} + \beta_{2}SO_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.32)$$

$$Al_{2}O_{3i} = \beta_{1} + \beta_{2}Al_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.33)$$

$$Fe_{2}O_{3i} = \beta_{1} + \beta_{2}Fe_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.34)$$

Las estimaciones de estos nuevos modelos representan las relaciones funcionales.

$$CaO = f(CaOH) (2.1)$$

$$SiO_{2} = f(SiO_{2}H) (2.2)$$

$$Al_{2}O_{3} = f(Al_{2}O_{3}H) (2.3)$$

$$Fe_{2}O_{3} = f(Fe_{2}O_{3}H) (2.4)$$

$$SO_{3} = f(SO_{3}H) (2.5)$$

2.3.8) Obtención de modelos para las fases minerales

En este paso las relaciones representadas por las ecuaciones

$$CaO = f(CaOH) \quad (2.1)$$
$$SiO_2 = f(SiO_2H) \quad (2.2)$$

$$Al_2O_3 = f(Al_2O_3H)$$
 (2.3)
 $Fe_2O_3 = f(Fe_2O_3H)$ (2.4)
 $SO_3 = f(SO_3H)$ (2.5)

se sustituyen en las ecuaciones

$$C_{3}S = 4.071C_{a}O - (7.6S_{i}O_{2} + 6.718Al_{2}O_{3} + 1.43Fe_{2}O_{3} + 2.852SO_{3}) \quad (1.1)$$

$$C_{2}S = 2.867S_{i}O_{2} - 0.7544C_{3}S \quad (1.2)$$

$$C_{3}A = 2.65Al_{2}O_{3} - 1.692Fe_{2}O_{3} \quad (1.3)$$

$$C_{4}AF = 3.043Fe_{2}O_{3} \quad (1.4)$$

con el objetivo de obtener las ecuaciones

$$C_{3}S = 4.071f(C_{a}OH) - \begin{pmatrix} 7.6f(S_{i}O_{2}H) + 6.718f(Al_{2}O_{3}H) + \\ +1.43f(Fe_{2}O_{3}H) + 2.852f(SO_{3}H) \end{pmatrix}$$
(2.6)
$$C_{2}S = 2.867f(S_{i}O_{2}H) - 0.7544C_{3}S \quad (2.7)$$

$$C_{3}A = 2.65f(Al_{2}O_{3}H) - 1.692f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.8)$$

$$C_{4}AF = 3.043f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.9)$$

2.3.9) Validación de los resultados con los datos originales

En este paso se validan los resultados dados por los modelos de las ecuaciones

$$C_{3}S = 4.071f(C_{a}OH) - \begin{pmatrix} 7.6f(S_{i}O_{2}H) + 6.718f(Al_{2}O_{3}H) + \\ +1.43f(Fe_{2}O_{3}H) + 2.852f(SO_{3}H) \end{pmatrix}$$
(2.6)
$$C_{2}S = 2.867f(S_{i}O_{2}H) - 0.7544C_{3}S \quad (2.7)$$

$$C_{3}A = 2.65f(Al_{2}O_{3}H) - 1.692f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.8)$$

$$C_{4}AF = 3.043f(Fe_{2}O_{3}H) \quad (2.9)$$

Para la validación se verifica la capacidad de pronóstico de los modelos definitivos mediante una muestra adicional de observaciones no empleadas en su estimación aplicando la prueba T de Student en 2 poblaciones para comparar los pronósticos de estos modelos con los valores reales de la variable dependiente. Este resultado permite determinar que existe una capacidad de pronóstico adecuada cuando no se rechaza H_0 .

2.4) Conclusiones parciales del capítulo

En este capítulo se fundamenta teóricamente el método elaborado para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir de la descripción de las etapas que integran el método con los pasos que forman cada una de estas etapas.

Es importante resaltar que uno de los pasos fundamentales dentro de este método es el tercer paso de la primera etapa, ya que este permite obtener los valores que se usaron en los análisis de regresión para la obtención de los modelos que permiten predecir los porcentajes de las fases minerales del clínker antes de la producción de dicho producto.



Capítulo III: Resultados de la aplicación del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con la aplicación del Método Matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker, obteniéndose 4 modelos que permiten realizar dicho cálculo, sobre la base de un conjunto de variables que representan los porcentajes de los principales óxidos en la harina, siguiendo las etapas y cada uno de los pasos de estas expuestos en el capítulo anterior.

3.1) Resultados de la Etapa I

La aplicación del método para establecer los modelos que permiten el cálculo de las fases minerales del clínker se realiza siguiendo en orden las etapas y los pasos propuestos en el capítulo anterior. En este epígrafe se exponen los resultados de la primera etapa.

3.1.1) Selección de la muestra

En la investigación se trabaja con toda la información generada en el período de enero de 2013 a abril de 2013 el cual, como se mencionó en el capítulo anterior, se considera representativo del proceso productivo y de la calidad de los materiales que se utilizan. Los datos se corresponden con los resultados de los análisis químicos que se realizan en la fábrica y están contenidos en una base de datos en formato .xls que contiene un total de 1117 observaciones de cada una de las variables mencionadas en el subepígrafe 2.2.1 del capítulo anterior.

3.1.2) Análisis exploratorio de las variables

En el Anexo 1 se muestran los estadísticos descriptivos (media, desviación típica, mínimo y máximo) y los intervalos de confianza para la media de las variables que se utilizan en el estudio. Estos resultados se contrastan con los

requerimientos técnicos de estas variables en la producción del clínker observándose que los intervalos de confianza para la media de todas las variables son un subconjunto del intervalo que garantiza los requisitos de calidad del cliente y además se aprecia que el valor típico de cada una de las variables de acuerdo con los requisitos del cliente no está incluido en el intervalo de confianza de su variable correspondiente.

En el Anexo 2 se muestran los gráficos de tallos y hojas y los diagramas de cajas de las variables que se utilizan en el estudio, a partir de estos se excluyen de los análisis para obtener los modelos de regresión los valores atípicos encontrados para cada una de las variables, eliminándose 24 observaciones de la variable SiO₂H, 43 de la variable Al₂O₃H, 10 de la variable CaOH, 8 de la variable SO₃H, 41 de la variable SiO₂, 30 de la variable Al₂O₃, 9 de la variable Fe₂O₃, 38 de la variable CaO y 37 de la variable SO₃. La observación de los gráficos de tallos y hojas permite además sospechar una posible normalidad de las variables en estudio.

En el Anexo 3, se muestran las correlaciones bivariadas de Pearson y los diagramas de dispersión entre las variables correspondientes de las variables que se utilizan en el estudio. En este anexo se puede apreciar que los coeficientes de correlación de Pearson entre las variables dependientes e independientes son estadísticamente significativos pero muy débiles, mientras que los gráficos de dispersión entre estas variables no muestran otras relaciones funcionales además de estas relaciones lineales, comportamiento que no favorece la obtención de modelos que permitan estimar con exactitud los porcentajes de los óxidos en el clínker a partir de los porcentajes de los óxidos en la harina.

3.1.3) Formación de intervalos de las variables independientes

Como resultado de este paso se formaron 22 intervalos para la variable CaOH, 16 intervalos para las variables SiO_2H y SO_3H , 25 intervalos para la

variable AI_2O_3H y 23 intervalos para la variable Fe_2O_3H y se crearon las variables:

MediaCaOCAT : que representa la media del porcentaje de óxido de calcio en el clínker para cada intervalo de la variable CaOH,

MediaCaOHCAT : que representa la media del porcentaje de óxido de calcio en la harina para cada intervalo de la variable CaOH,

 $MediaSiO_2CAT$: que representa la media del porcentaje de dióxido de sílice en el clínker para cada intervalo de la variable SiO₂H,

 $MediaSiO_2HCAT$ que representa la media del porcentaje de dióxido de sílice en la harina SiO₂H para cada intervalo de la variable SiO₂H,

 $MediaAl_2O_3CAT$ que representa la media del porcentaje de óxido de aluminio en el clínker para cada intervalo de la variable Al₂O₃H,

 $MediaAl_2O_3HCAT$ que representa la media del porcentaje de óxido de aluminio en la harina para cada intervalo de la variable Al₂O₃H,

 $MediaFe_2O_3CAT$ que representa la media del porcentaje de óxido de hierro en el clínker para cada intervalo de la variable Fe₂O₃H,

 $MediaFe_2O_3HCAT$ que representa la media del porcentaje de óxido de hierro en la harina para cada intervalo de la variable Fe₂O₃H,

 $MediaSO_3CAT$ que representa la media del trióxido de azufre en el clínker para cada intervalo de la variable SO₃H

у

 $MediaSO_3HCAT$ que representa la media del porcentaje de trióxido de azufre en la harina para cada intervalo de la variable SO₃H.

Los valores de estas variables se muestran en el Anexo 4.

3.2) Resultados de la Etapa II

En este epígrafe se exponen los resultados de la segunda etapa en función de los resultados de cada uno de los pasos que la conforman.

3.2.1) Decisión sobre que modelo utilizar

Como resultado de este paso y en función de que como se explicó en el capítulo anterior en el problema tratado no se puede obtener un ajuste exacto a todos los puntos ya que existen valores de las variables independientes para los cuales se tienen más de un valor de las variables dependientes se decide realizar un análisis de regresión, más específicamente un análisis de regresión lineal simple para estimar los modelos

$$CaO_{i} = \beta_{11} + \beta_{21}CaOH_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.18)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{11} + \beta_{21}SiO_{2}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.19)$$

$$SO_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}SO_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.20)$$

$$Al_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Al_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.21)$$

$$Fe_{2}O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Fe_{2}O_{3}H_{i} + \varepsilon_{i} \quad (2.22)$$

3.2.2) Estimación de los modelos con una muestra aleatoria

El resultado de este paso fue la obtención, con una muestra aleatoria del 50% de los datos, de los modelos

$$CaO = 60.812 + 0.117CaOH \quad (3.1)$$

$$SiO_2 = 18.478 + 0.194SiO_2H \quad (3.2)$$

$$SO_3 = 1.460 + 0.510SO_3H \quad (3.3)$$

$$Al_2O_3 = 2.236 + 0.884Al_2O_3H \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_3 = 1.221 + 1.044Fe_2O_3H \quad (3.5)$$

Los cuales representan las estimaciones de los modelos

$$CaO_i = \beta_{11} + \beta_{21}CaOH_i + \varepsilon_i \quad (2.18)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{11} + \beta_{21}SiO_2H_i + \varepsilon_i$$
 (2.19)

$$SO_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}SO_3H_i + \varepsilon_i$$
 (2.20)

$$Al_2O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Al_2O_3H_i + \varepsilon_i$$
 (2.21)

$$Fe_2O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Fe_2O_3H_i + \varepsilon_i$$
 (2.22)

3.2.3) Verificación de la validez de los modelos

En este paso se comprueba la validez de los modelos

$$CaO = 60.812 + 0.117CaOH \quad (3.1)$$

$$SiO_2 = 18.478 + 0.194SiO_2H \quad (3.2)$$

$$SO_3 = 1.460 + 0.510SO_3H \quad (3.3)$$

$$Al_2O_3 = 2.236 + 0.884Al_2O_3H \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_3 = 1.221 + 1.044Fe_2O_3H \quad (3.5)$$

con la prueba *T* de Student, la cual arroja resultados satisfactorios, o sea se puede constatar que la significación del estadígrafo es menor en todos los casos que el nivel de significación $\alpha = 0.05$ y por tanto se concluye que todos los modelos son válidos. Estos resultados se muestran en el Anexo 5.

3.2.4) Verificación de la estabilidad de los modelos

Como resultado de este paso se obtienen los modelos

$$CaO = 61.171 + 0.108CaOH \quad (3.6)$$

$$SiO_2 = 19.247 + 0.138SiO_2H \quad (3.7)$$

$$SO_3 = 1.430 + 0.569SO_3H \quad (3.8)$$

$$Al_2O_3 = 1.920 + 0.988Al_2O_3H \quad (3.9)$$

$$Fe_2O_3 = 1.593 + 0.874Fe_2O_3H \quad (3.10)$$

con el 50% de los datos no seleccionados para la obtención de los modelos

$$CaO = 60.812 + 0.117CaOH \quad (3.1)$$

$$SiO_2 = 18.478 + 0.194SiO_2H \quad (3.2)$$

$$SO_3 = 1.460 + 0.510SO_3H \quad (3.3)$$

$$Al_2O_3 = 2.236 + 0.884Al_2O_3H \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_3 = 1.221 + 1.044Fe_2O_3H \quad (3.5)$$

Los modelos (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) y (3.10) constituyen las estimaciones de los modelos

$$CaO_i = \beta_{12} + \beta_{22}CaOH_i + \varepsilon_i \quad (2.23)$$

53

Capítulo 3

$$SiO_{2i} = \beta_{12} + \beta_{22}SiO_2H_i + \varepsilon_i \quad (2.24)$$

$$SO_{3i} = \beta_{12} + \beta_{22}SO_3H_i + \varepsilon_i \quad (2.25)$$

$$Al_2O_{3i} = \beta_{12} + \beta_{22}Al_2O_3H_i + \varepsilon_i \quad (2.26)$$

$$Fe_2O_{3i} = \beta_{12} + \beta_{22}Fe_2O_3H_i + \varepsilon_i \quad (2.27)$$

La comparación del parámetro correspondiente a la variable independiente $(\hat{\beta}_{22})$ en los modelos resultantes (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) y (3.10) contra el valor del parámetro obtenido en los primeros modelos estimados $(\hat{\beta}_{21} = \beta_0)$ (3.1), (3.2), (3.3), (3.4) y (3.5) utilizando la prueba *T* de Student arroja los siguientes resultados:

Para los modelos (3.1) y (3.6)

Tomando $\alpha = 0.05$ y dado que n = 22 se tiene que la región crítica es $|T| > T_{0.975}^{(21)} = 2.08$, como $\hat{\beta}_{22} = 0.108$, $\beta_0 = 0.117$ y $SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.022$ se obtiene T = -0.41, siendo |T| < 2.08 por lo cual no se rechaza la idea de que $\beta_{22} = \beta_0$.

Para aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$ se debe calcular el error de tipo 2 de esta prueba, para ello se debe calcular el valor *d* para la entrada al eje de abscisa de la curva de potencia para contrates bilaterales con $\alpha = 0.05$. El cálculo de este

valor se realiza mediante la fórmula $d = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma/\sqrt{N}}$ (Reyes, 2007)

Tomando $|\mu - \mu_0| = 0.05$, ya que diferencias menores a 0.05 son despreciables para el *CaO* y dado que $\sigma = SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.022$ y N = 22 se obtiene que d = 10.66y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$.

Para los modelos (3.2) y (3.7)

Tomando $\alpha = 0.05$ y dado que n = 16 se tiene que la región crítica es $|T| > T_{0.975}^{(15)} = 2.13$, como $\hat{\beta}_{22} = 0.138$, $\beta_0 = 0.194$ y $SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.033$ se obtiene T = -1.70, siendo |T| < 2.13 por lo cual no se rechaza la idea de que $\beta_{22} = \beta_0$.

Para aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$ debemos calcular el error de tipo 2 de esta prueba. Tomando $|\mu - \mu_0| = 0.05$, ya que diferencias menores a 0.05 son despreciables para el SiO_2 y dado que $\sigma = SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.033$ y N = 16 se obtiene que d = 6.06y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$.

Para los modelos (3.3) y (3.8)

Tomando $\alpha = 0.05$ y dado que n = 16 se tiene que la región crítica es $|T| > T_{0.975}^{(15)} = 2.13$, como $\hat{\beta}_{22} = 0.569$, $\beta_0 = 0.510$ y $SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.084$ se obtiene T = 0.70, siendo |T| < 2.13 por lo cual no se rechaza la idea de que $\beta_{22} = \beta_0$. Para aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$ debemos calcular el error de tipo 2 de esta prueba. Tomando $|\mu - \mu_0| = 0.1$ ya que diferencias menores a 0.1 son despreciables para el SO_3 y dado que $\sigma = SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.084$ y N = 16 se obtiene que d = 4.76 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$.

Para los modelos (3.4) y (3.9)

Tomando $\alpha = 0.05$ y dado que n = 25 se tiene que la región crítica es $|T| > T_{0.975}^{(24)} = 2.06$, como $\hat{\beta}_{22} = 0.988$, $\beta_0 = 0.884$ y $SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.080$ se obtiene T = 1.30, siendo |T| < 2.06 por lo cual no se rechaza la idea de que $\beta_{22} = \beta_0$. Para aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$ debemos calcular el error de tipo 2 de esta prueba. Tomando $|\mu - \mu_0| = 0.05$ ya que diferencias menores a 0.05 son despreciables para el Al_2O_3 y dado que $\sigma = SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.080$ y N = 25 se obtiene que d = 3.125 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.9 de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.1 y así se puede aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$.

Para los modelos (3.5) y (3.10)

Tomando $\alpha = 0.05$ y dado que n = 23 se tiene que la región crítica es $|T| > T_{0.975}^{(22)} = 2.07$, como $\hat{\beta}_{22} = 0.874$, $\beta_0 = 1.044$ y $SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.105$ se obtiene T = -1.62, siendo |T| < 2.07 por lo cual no se rechaza la idea de que $\beta_{22} = \beta_0$. Para aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$ debemos calcular el error de tipo 2 de esta prueba. Tomando $|\mu - \mu_0| = 0.1$ ya que diferencias menores a 0.1 son despreciables para el Fe_2O_3 y dado que $\sigma = SE(\hat{\beta}_{22}) = 0.105$ y N = 23 se obtiene que d = 4.56 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.995 de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.005 y así se puede aceptar que $\beta_{22} = \beta_0$.

Los resultados anteriores permiten afirmar que los modelos no cambian significativamente con el cambio de la muestra, es decir son estables en la población en estudio, por tanto se puede concluir que todos los modelos estimados muestran una estabilidad adecuada.

3.2.5) Análisis de la capacidad de pronóstico

Como se explicó en el capitulo anterior, para verificar la capacidad de pronóstico de los modelos

$$CaO = 60.812 + 0.117CaOH \quad (3.1)$$

$$SiO_2 = 18.478 + 0.194SiO_2H \quad (3.2)$$

$$SO_3 = 1.460 + 0.510SO_3H \quad (3.3)$$

$$Al_2O_3 = 2.236 + 0.884Al_2O_3H \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_3 = 1.221 + 1.044Fe_2O_3H \quad (3.5)$$

se aplica la prueba *T* de Student en 2 poblaciones mediante un diseño de muestras pareadas, donde una población está constituida por los valores de la variable dependiente en los datos no utilizados en la estimación de los modelos y la segunda población está dada por los pronósticos de estos datos realizados a partir de los modelos estimados, la hipótesis nula en esta prueba es que las medias en ambas poblaciones son iguales lo que se reduce a

verificar la hipótesis nula de que la diferencia de las medias en ambas poblaciones es cero o lo que es lo mismo, que la media de los errores es cero. Esta prueba se aplica para cada uno de los modelos (los resultados de esta prueba se muestran en el Anexo 6). En función de estos resultados para determinar que existe una capacidad de pronóstico adecuada de los modelos se debe calcular el error de tipo 2 de esta prueba, para ello se debe calcular el valor *d* para el eje de abscisas de la curva de potencia para contrates bilaterales con $\alpha = 0.05$. El cálculo de esta variable se hace haciendo uso de

la fórmula $d = \frac{|\mu_1 - \mu_0|}{\sigma/\sqrt{N}}$ (Reyes, 2007), donde $\sigma = s = \sqrt{s^2}$. A continuación se

exponen los resultados del cálculo.

Para el modelo (3.1)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.05$, ya que diferencias menores a 0.05 son despreciables para el *CaO* y dado que $\sigma = 0.14$ y N = 556 se obtiene que d = 8.42 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar H_0 .

Para el modelo (3.2)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.05$, ya que diferencias menores a 0.05 son despreciables para el SiO_2 y dado que $\sigma = 0.18$ y N = 528 se obtiene que d = 6.38 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar H_0 . Para el modelo (3.3)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.1$, ya que diferencias menores a 0.1 son despreciables para el *SO*₃ y dado que $\sigma = 0.19$ y N = 534 se obtiene que d = 12.16 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar *H*₀.

Para el modelo (3.4)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.05$, ya que diferencias menores a 0.05 son despreciables para el Al_2O_3 y dado que $\sigma = 0.18$ y N = 530 se obtiene que

d = 6.39 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar H_0 . <u>Para el modelo (3.5)</u>

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.1$, ya que diferencias menores a 0.1 son despreciables para el Fe_2O_3 y dado que $\sigma = 0.14$ y N = 550 se obtiene que d = 16.75 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar H_0 .

Los resultados anteriores permiten afirmar que los modelos tienen una buena capacidad de pronóstico, por tanto se puede concluir que todos los modelos estimados pronostican adecuadamente, además en todos los casos se puede apreciar que los intervalos de confianza para la media de los pronósticos de cada uno de los modelos son un subconjunto de los intervalos que garantizan los requisitos del cliente (Ver tabla 3.1).

Modelo	Intervalos de confianza para la media de los pronósticos de cada uno de los modelos		Intervalos que garantizan los requisitos del cliente	
Límites	Inferior	Superior	Inferior	Superior
3.1(CaO)	65,8864257	65,8942577	64,40	66,70
3.2(SiO ₂)	21,0996965	21,1064129	20,30	21,30
3.3(SO₃)	1,64219225	1,64825939	1,00	2,00
3.4(Al ₂ O ₃)	4,9441417	4,9608870	4,50	6,10
3.5(Fe ₂ O ₃)	3,39630579	3,41205143	2,40	4,50

Tabla 3.1. Intervalos de confianza para la media de los pronósticos de cada modelo eintervalos que garantizan los requisitos del cliente. Fuente: Elaboración propia.

3.2.6) Análisis de los supuestos

Como resultado de este paso se realiza un análisis de los supuestos mencionados en el Capítulo I para cada uno de los modelos

$$CaO = 60.812 + 0.117CaOH \quad (3.1)$$

$$SiO_2 = 18.478 + 0.194SiO_2H \quad (3.2)$$

$$SO_3 = 1.460 + 0.510SO_3H \quad (3.3)$$

$$Al_2O_3 = 2.236 + 0.884Al_2O_3H$$
 (3.4)
 $Fe_2O_3 = 1.221 + 1.044Fe_2O_3H$ (3.5)

utilizándose las técnicas explicadas en el Capítulo II y descartándose de este análisis los supuestos 1, 4 y 5 en función de lo explicado en este mencionado capítulo. A continuación se exponen los resultados del análisis de los supuestos de cada uno de los modelos.

Modelo (3.1)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 7.

Modelo (3.2)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 8.



Modelo (3.3)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 9.

Modelo (3.4)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 10.

Modelo (3.5)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 11.

3.2.7) Estimación de los modelos finales y verificación de supuestos

El resultado de este paso está dado por la obtención de los modelos:

$$CaO = 61.642 + 0.097CaOH \quad (3.11)$$

$$SiO_2 = 18.791 + 0.171SiO_2H \quad (3.12)$$

$$SO_3 = 1.444 + 0.541SO_3H \quad (3.13)$$

$$Al_2O_3 = 2.162 + 0.908Al_2O_3H \quad (3.14)$$

$$Fe_2O_2 = 1.303 + 1.007Fe_2O_2H \quad (3.15)$$

y la verificación de los supuestos de estos nuevos modelos empleando el mismo análisis realizado para los modelos (3.1), (3.2), (3.3), (3.4) y (3.5).

Los modelos (3.11), (3.12), (3.13), (3.14) y (3.15) constituyen las estimaciones de los modelos (2.30), (2.31), (2.32), (2.33) y (2.34) con el 100% de los datos y representan las relaciones funcionales:

$$CaO = f(CaOH) \quad (2.1)$$

$$SiO_2 = f(SiO_2H) \quad (2.2)$$

 $Al_2O_3 = f(Al_2O_3H)$ (2.3) $Fe_2O_3 = f(Fe_2O_3H)$ (2.4) $SO_3 = f(SO_3H)$ (2.5)

A continuación se exponen los resultados de la verificación de los supuestos.

Modelo (3.11)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 12.

Modelo (3.12)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 13.

Modelo (3.13)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.
El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 14.

Modelo (3.14)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad. Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 15.

Modelo (3.15)

El gráfico de dispersión de los residuos $\hat{\varepsilon}_i$ contra los residuos rezagados una unidad de tiempo $\hat{\varepsilon}_{i-1}$ no muestra una configuración sistemática, por tanto se asume la existencia de no autocorrelación.

El supuesto de "Homocedasticidad" se verifica mediante un gráfico de dispersión de los residuos al cuadrado contra la variable independiente, como se aprecia en el gráfico, no existe relación entre estas variables lo que permite suponer la existencia de homocedasticidad.

Para el supuesto de "Normalidad" ($\varepsilon \rightarrow N(0, \sigma^2 I)$) se emplea la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la cual arroja resultados satisfactorios pues la significación asintótica del estadígrafo es mayor que $\alpha = 0.05$ por tanto se



puede afirmar que los residuos se distribuyen de manera tal que su distribución se aproxima a una distribución normal.

Para verificar el supuesto de "No errores de especificación" se emplea un gráfico de dispersión de los residuos contra la variable independiente y un gráfico de dispersión de la variable independiente contra la variable dependiente. Con la observación de ambos gráficos se concluye que no existen errores de especificación.

Todas las gráficas y la prueba antes mencionadas aparecen de manera ordenada tal y como se mencionaron en el Anexo 16.

3.2.8) Obtención de modelos para las fases minerales

Como resultado de este paso se obtienen los modelos

$$C_{3}S = 87.627088 + 0.394887C_{a}OH - \begin{pmatrix} 1.2996SiO_{2}H + 6.099944Al_{2}O_{3}H + \\ +1.44001Fe_{2}O_{3}H + 1.542932SO_{3}H \end{pmatrix}$$
(3.16)
$$C_{2}S = 53.873797 + 0.490257S_{i}O_{2}H - 0.7544C_{3}S \quad (3.17)$$

$$C_{3}A = 3.524624 + 2.4062Al_{2}O_{3}H - 1.703844Fe_{2}O_{3}H \quad (3.18)$$

$$C_{4}AF = 3.965029 + 3.064301Fe_{2}O_{3}H \quad (3.19)$$

a partir de la sustitución de los modelos

$$CaO = 61.642 + 0.097CaOH \quad (3.11)$$

$$SiO_2 = 18.791 + 0.171SiO_2H \quad (3.12)$$

$$SO_3 = 1.444 + 0.541SO_3H \quad (3.13)$$

$$Al_2O_3 = 2.162 + 0.908Al_2O_3H \quad (3.14)$$

$$Fe_2O_3 = 1.303 + 1.007Fe_2O_3H \quad (3.15)$$

en las ecuaciones

$$C_{3}S = 4.071C_{a}O - (7.6S_{i}O_{2} + 6.718Al_{2}O_{3} + 1.43Fe_{2}O_{3} + 2.852SO_{3})$$
(1.1)
$$C_{2}S = 2.867S_{i}O_{2} - 0.7544C_{3}S$$
(1.2)
$$C_{3}A = 2.65Al_{2}O_{3} - 1.692Fe_{2}O_{3}$$
(1.3)

$C_4 AF = 3.043 Fe_2 O_3$ (1.4)

Los modelos (3.16), (3.17), (3.18) y (3.19) representan las ecuaciones (2.6), (2.7), (2.8) y (2.9) y permiten calcular los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los óxidos en la harina.

3.2.9) Validación de los resultados con los datos originales

Como resultado de este paso se validan los modelos:

$$C_{3}S = 87.627088 + 0.394887C_{a}OH - \begin{pmatrix} 1.2996SiO_{2}H + 6.099944Al_{2}O_{3}H + \\ +1.44001Fe_{2}O_{3}H + 1.542932SO_{3}H \end{pmatrix}$$
(3.16)

$$C_{2}S = 53.873797 + 0.490257S_{i}O_{2}H - 0.7544C_{3}S \quad (3.17)$$

$$C_{3}A = 3.524624 + 2.4062Al_{2}O_{3}H - 1.703844Fe_{2}O_{3}H \quad (3.18)$$

$$C_{4}AF = 3.965029 + 3.064301Fe_{2}O_{3}H \quad (3.19)$$

La validación se realiza mediante la verificación de la capacidad de pronóstico con una muestra adicional de 400 observaciones no empleadas en la estimación aplicando la prueba *T* de Student a los errores dados por la diferencia de los pronósticos de estos modelos con los valores reales de la variable dependiente. Esta prueba arrojó como resultado que la significación asintótica del estadígrafo para cada uno de los modelos es mayor que el nivel de significación $\alpha = 0.05$ por lo cual no se rechaza H_0 (los resultados de esta prueba para cada uno de los modelos se muestran en el Anexo 17). En función de este resultado para determinar que existe una capacidad de pronóstico adecuada de los modelos y para ello se debe calcular la variable independiente de la curva de potencia para contrates bilaterales (*d*) con $\alpha = 0.05$. El cálculo de *d* se hace haciendo uso de la fórmula $d = \frac{|\mu_1 - \mu_0|}{\sigma/\sqrt{N}}$ (Reyes, 2007), donde $\sigma = s = \sqrt{s^2}$. A continuación se exponen los resultados del cálculo.



Para el modelo (3.16)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.5$, ya que diferencias menores a 0.5 son despreciables para el C_3S y dado que $\sigma = 2.29$ y N = 400 se obtiene que d = 4.37 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.99 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.01 y así se puede aceptar H_0 .

Para el modelo (3.17)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.5$, ya que diferencias menores a 0.5 son despreciables para el C_2S y dado que $\sigma = 2.2$ y N = 400 se obtiene que d = 4.55 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.99 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.01 y así se puede aceptar H_0 .

Para el modelo (3.18)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.2$, ya que diferencias menores a 0.2 son despreciables para el C_3A y dado que $\sigma = 0.44$ y N = 400 se obtiene que d = 9.1 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.999 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.001 y así se puede aceptar H_0 .

Para el modelo (3.19)

Tomando $|\mu_1 - \mu_0| = 0.1$, ya que diferencias menores a 0.1 son despreciables para el $C_4 AF$ y dado que $\sigma = 0.45$ y N = 400 se obtiene que d = 4.44 y por tanto la potencia de contraste es mayor que 0.99 y de ahí que el error de tipo 2 sea menor que 0.01 y así se puede aceptar H_0 .

Los resultados anteriores permiten afirmar que los modelos tienen una buena capacidad de pronóstico, por tanto se puede concluir que todos los modelos pronostican adecuadamente, además en todos los casos se puede apreciar que los intervalos de confianza para la media de los pronósticos de cada uno de los modelos son un subconjunto de los intervalos que garantizan los requisitos del cliente (Ver tabla 3.2).

Modelo	Intervalos de confian media de los pronóst cada uno de los mod	Intervalos que garantizan los requisitos del cliente			
Límites	Inferior	Superior	Inferior	Superior	
3.16(C ₃ S)	64,67717400380	64,84273884464	58,00	68,00	
3.17(C ₂ S)	11,59544025537760	11,73032394373828	9,00	14,00	
3.18(C ₃ A)	7,3457687458	7,4266124365	5,00	12,00	
3.19(C₄AF)	10,35205778463	10,40662349813	9,00	13,00	

Tabla 3.2. Intervalos de confianza para la media de los pronósticos de cada modelo eintervalos que garantizan los requisitos del cliente. Fuente: Elaboración propia.

3.3) Conclusiones parciales del capítulo

Al aplicar el método matemático para el cálculo de las fases minerales del clínker se logra la obtención de 5 modelos que permiten predecir los porcentajes de los principales óxidos en el clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de estos óxidos en la harina y mediante la sustitución de estos modelos en las Ecuaciones de Bogue se obtiene un conjunto de ecuaciones que permiten predecir los porcentajes de las fases minerales del clínker también a partir del conocimiento de los porcentajes de los óxidos en la harina.



Conclusiones generales

- 1. El análisis de la literatura revisada permitió conocer que los métodos que se usan en la actualidad para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker no responden a las necesidades actuales de los especialistas de la Empresa Mixta Cementos Cienfuegos S.A. y que lo más utilizado para la cuantificación de dichos porcentajes son las Ecuaciones de Bogue las cuales usan para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y no en la harina.
- Se determina el análisis de regresión lineal como el mejor método de ajuste para obtener cómo dependen los porcentajes de las fases minerales del clínker de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.
- 3. Se establece un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker, el cual se sustenta en 5 modelos que permiten realizar dichos cálculos a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.
- 4. Se valida el método comparando los resultados de la aplicación del mismo con los resultados obtenidos por la empresa por análisis químico.



Recomendaciones

- Aplicar el método elaborado en otras empresas cementeras del país que presenten características de producción similares a la Empresa CCSA y que por su impacto social deben ser consideradas.
- 2. Mejorar los instrumentos utilizados para la medición de los porcentajes de las fases minerales del clínker.



Bibliografía

Antón, V. N., & Tusell, F. (2007). Regresión y Análisis de Varianza.

- Arenas, N. (1997). Análisis químico instrumental en la industria del cemento. Observación microscópica cualitativa del clinker del cemento portland
- Asesor, G. T. (2012). Manual de Operación de Cementos Cienfuegos S.A.
- C150-94, A. (1994). Standard Specification for Portland Cement. ANEXO A1. Calculation of potential cement phase composition (Vol. 4).
- C1356M-96, A. (1996). Standard test method for quantitative of phases in Portland cement clinker by microscopical point-count procedure (Vol. 4).

C1365-98, A. (1998). Standard test method for determination of the proportion of phases in Portland clinker using X-ray diffraction analysis (Vol. 4).

Calderón, F. (1977). Resumen de microscopía de clinker Medellín. 16.

Camara, J. R. (1988). Analise microscopica de clinker (No. 16). Sao Paulo.

- Campbell, D. H. (1999). Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker. *PORTLAND CEMENT ASSOCIATION, 2*.
- Cienfuegos, C. (2013). Fábrica de cemento Carlos Marx de Cienfuegos Retrieved 2013, from

http://www.ecured.cu/index.php/F%C3%A1bricas_de_cemento_Carlos_Marx_ de_Cienfuegos

- Clark, M. (2002). Bogue vs Chromy. International cement review.
- Crumbie, A. (2006). Where is the iron? Clinker microanálisis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEMEDS techniques.Cement and Concrete and Research. 6.

Damodar, G. (2004). Econometría. Editorial Mac Graw Hill.

Delgado, A. G. (2008). Modelo de pronóstico alternativo para el estado al egreso de pacientes con enfermedades cerebro - vasculares en el Hospital Provincial de *Cienfuegos.* Universidad de Cienfuegos, Cienfuegos.

Duda, W. H. (1997). Manual tecnológico del cemento.

Fernandes, D. (2005). Ajuste de Curvas. 12.

Freedman, D. A. (2005). Statistical Models: Theory and Practice. Cambridge.

Freund, R. J. (2006). Regression Analysis

- Fundal, E. (1979). *Microscopy of cement raw mix and clinker* (No. 25). Copenhagen: F.L.Smidth.
- García-Márquez, J. M. (2003). Automatic quantification of phases and mechanical characterization of materials base don Pórtland clinker modified with silica and alumina additions. *Journal of Materials Processing Technology*, 4.
- García, A. B. (2010). Procedimiento para la identificación de factores de mayor incidencia en la accidentalidad laboral en empresas de la provincia de Cienfuegos. Universidad de Cienfuegos, Cienfuegos.
- Glasser, F. (1998). The burning of Portland cement.
- Greene, W. H. (2003). Econometric analysis: Pearson Education India.
- Guest, P. G. (1961). Numerical Methods of Curve Fitting.
- Hair, J. F., Anderson, R. E., Tatham, R. L., Black, W. C., Prentice, E., & Cano, D. (1999). Análisis multivariante: Pearson Education.
- Holderbank (1975). Química y mineralogía de las materias primas del cemento: Influencia de las propiedades de las materias primas en el proceso de fabricación del cemento. Paper presented at the Curso del Cemento.
- Kihara, Y. (1984). Ataques químicos: fator importante no estudo microscopico do clinquer. Sao Paulo.
- Kiusalaas, J. (2005a). Numerical Methods in Engineering with MATLAB.
- Kiusalaas, J. (2005b). Numerical Methods in Engineering with Python 3.
- Lawrence, D. (1998). The constitution and specification of portland cements *Lea's chemistry of cement and concrete* (4 ed., pp. 64).
- Marciano, E. (1983). Estudio comparativo entre dos resultados obtenidos microscopicamente e pelo metodo de bogue e suas implicacoes. Sao Paulo.
- Motulsky, H. (2004). Fitting Models to Biological Data Using Linear and Nonlinear Regression.
- Resumen ejecutivo cemento y cal (1996). 2013, from <u>http://www.prtr-</u> es.es/data/images/resumen%20ejecutivo%20bref%20cemento%20y%20cal-25c34a32fac359f8.pdf
- Reyes, G. V. (2007). Selección de tablas estadísticas.

- Rodriguez, L. F. (1991). *Análisis microscópico del clinker de cemento portland* (No. 53). Medellín.
- Salinas, E. (1995). Programa de capacitación en el proceso de producción de cemento, Cemento Argos planta Río Claro.
- Silverman, S. G. (2003). Correlation and simple linear regression. *Radiology*, 227, 617-628.
- Taborda, J. M. R. (2009). Proceso general de producción del cemento.
- Taylor, H. F. W. (1989). Modification of the Bogue calculation. *Advances in Cement Research.*
- Taylor, H. F. W. (1997). Cement Chemistry (2 ed.).
- Tobón, J. I. (2001). Caracterización petrográfica de algunos clinkeres Colombianos.
- Tobón, J. I. (2006). Replanteamiento de las Ecuaciones de Bogue en el cálculo mineralógico del clínker para una cementera colombiana.
- Triana, T. (2000). Diagnóstico Energético para Cemento.
- Walpole, R. E., Myers, R. H., & Myers, S. L. (1999). *Probabilidad y estadística para ingenieros*: Pearson Educación.



Anexos

Anexo 1: Estadísticos descriptivos e intervalos de confianza para la media

Descriptivos

			Estadístico	Error típ.
SiO2H	Media		13,5333902	,00670246
	Intervalo de confianza	Límite inferior	13,5202394	
	para la media al 95%	Límite superior	13,5465411	
	Desv. típ. Mínimo Máximo		,22400653 12,45821 14,34836	
AI2O3H	Media		3,08623946	,00400016 9
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	3,07839076	
		Limite superior	3,09408816	
	Desv. tip. Mínimo Máximo		,133691855 2,768245 3,666635	
Fe2O3H	Media		2,09150128	,00279042 4
	Intervalo de confianza	Límite inferior	2,08602621	-
	para la media al 95%	Límite superior	2,09697635	
	Desv. típ.		,093260301	
СаОН	Mínimo Máximo Media Intervalo de confianza	Límite inferior	1,853702 2,319734 43,4150483 43,3901232	,01270333
	para la media al 95%	Límite superior	43.4399734	
	Desv. típ.		,42456486	
0.0011	Mínimo Máximo		41,89811 44,98446	
SO3H	Media		,364117944	,00218425 59
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior Límite superior	,359832234 ,368403655	
	Desv. típ.		,073001216	
	Mínimo		4 .1778609	
	Máximo		020/167	
SiO2	Maximo Media Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior Límite superior	,9384167 21,1076839 21,0950930 21,1202749	,00641710
	Desv. típ.		,21446931	
	Mínimo		20,35284	
AI2O3	Máximo Media Intervalo de confianza	Límite inferior	22,77123 4,9802354 4,9666562	,00692078

	para la media al 95% Desv. típ. Mínimo Máximo	Límite superior	4,9938146 ,23130317 4,41035	
Fe2O3	Media		5,97944	00546480
10200	Modia		3,41066568	,00010100
	Intervalo de confianza para la media al 95% Desv. típ.	Límite inferior Límite superior	3,39994323 3,42138813 ,182642223	
	Mínimo		2 773539	
	Máximo		3 983877	
CaO	Media Intervalo de confianza para la media al 95% Desv. típ. Mínimo Máximo	Límite inferior Límite superior	65,8729288 65,8630932 65,8827643 ,16753467 65,10649 66,59208	,00501277
SO3	Media		1,65107412	,00741977 4
	Intervalo de confianza para la media al 95% Desv. típ. Mínimo Máximo	Límite inferior Límite superior	1,63651584 1,66563240 ,247980348 ,362960	

Anexos





Anexo 2: Gráficos de tallos y hojas y Diagramas de caja

SiO2H

SiO2H Stem-and-Leaf Plot

Frequenc	y Stem	&	Leaf
16 00	Extremes		(=<13,00)
9 00	130		234
17 00	130	•	567899
25 00	131	•	01122334
18 00	131	•	566789
29 00	132	•	0012233444
30 00	132	•	566777899
73 00	133	•	0000001111122223333344444
51 00	133	•	5555667777888888999
86.00	134	•	000111111111222223333344444
104 00	134	•	555555666667777777888888888999999999
115 00	135	•	00000000011111122222223333333444444
112 00	135	•	555555566666666666777777788888888999999
97 00	136	•	0000011111122222223333333444444
95 00	136	•	555555566666677778888888888999999
71 00	137	•	00000011111112223333444
55.00	137	•	555566666777788899
48 00	138	•	00001112223333344
19,00	138	•	55688&
19.00	139	•	0112334
8.00	139		78&
8.00	140	÷	13&
4.00	140		 6&
8,00	Extremes	•	(>=14,09)
-,			

Stem	width:	,10000
Each	leaf:	3 case(s)







AI2O3H

Al2O3H Stem-and-Leaf Plot

Frequency	stem	&	Leaf
1,00	Extremes		(=<2,77)
1,00	28		&
,00	28	•	
5,00	28		45
15,00	28	•	6677777
20,00	28	•	889999999
22,00	29		0001111111
38,00	29		222222233333333333
55,00	29	•	444444444444455555555555555555555555555
65,00	29		66666666666666667777777777777777777
66,00	29		888888888888888899999999999999999999999
96,00	30	•	000000000000000000000000000000000000000
75,00	30	•	222222222222222223333333333333333333333
79,00	30		444444444444444444555555555555555555555
59,00	30	•	666666666666677777777777777777777777777
90,00	30	•	888888888888888889999999999999999999999
87,00	31		000000000000000000000001111111111111111
55,00	31		222222222222333333333333333
42,00	31	•	44444444444555555555
35,00	31		6666666677777777
33,00	31		888888889999999
28,00	32		0000011111111
15,00	32		2223333
28,00	32		444444455555
18,00	32		66666677
14,00	32		8889999
17,00	33		0000011
9,00	33		2333
4,00	33		45
3,00	33		6
42,00	Extremes		(>=3,37)
Stem widt	h: 100	000	n

Stem width: ,100000 Each leaf: 2 case(s)

Anexos





Fe2O3H

Fe2O3H Stem-and-Leaf Plot

Frequency	Stem &	Leaf
5,00	18 .	55
9,00	18 .	677
33,00	18 .	88888999999
13,00	19 .	0011
15,00	19 .	22333
22,00	19 .	4445555
31,00	19 .	6666677777
50,00	19 .	8888889999999999
70,00	20 .	00000000000011111111
94,00	20 .	222222222222233333333333333333333333333
67,00	20 .	444444445555555555555555555555555555555
70,00	20 .	66666666666666777777777
76,00	20 .	88888888888888999999999999999
93,00	21 .	000000000000011111111111111111
123,00	21 .	222222222222222222333333333333333333333
71,00	21 .	444444444444455555555555555555555555555
65,00	21 .	666666677777777777777
60,00	21 .	8888888889999999999
62,00	22 .	00000000001111111
41,00	22 .	2222222333333
29,00	22 .	444444555
14,00	22 .	66677
,00	22 .	
4,00	23 .	01
Stem width.	10000	0
	,±0000	V

Each leaf: 3 case(s)







CaOH

CaOH Stem-and-Leaf Plot

Frequency	Stem	&	Leaf
6,00	Extremes		(=<42,25)
4,00	422		7&
5,00	423		68&
5,00	424		8&
13,00	425		03667&
21,00	426		0124678&
27,00	427		013445569&
42,00	428		0012235688999&
70,00	429		000112334445566778999999
53,00	430		001222333456677889
102,00	431		0000111222334444555566777888889999
91,00	432		00011123333445555667777888888999
87,00	433		000111223334445566677778889999
106,00	434		00001112222333444445566666777888889999
100,00	435		00011112223344444555666677788888999
72,00	436		01111233344556666778899
101,00	437		000011111222333444556667777888889
82,00	438		000011122223334445567778899
60,00	439		0112344555667777899
26,00	440		01113449&
21,00	441		0013568&
8,00	442		06&
5,00	443		1&
3,00	444		&
3,00	445		&
4,00	Extremes		(>=44,67)
Ctom widt	-b• 10		

Stem	width:	,10000
Each	leaf:	3 case(s)





I CaOH

SO3H

SO3H Stem-and-Leaf Plot

Frequency	y Stem	&	Leaf
5,00	Extremes		(=<,20)
20,00	2		0011
44,00	2		2222333333
39,00	2		444445555
28,00	2		666677
54,00	2		888888899999
53,00	3		000011111111
135,00	3		2222222222222222233333333333333333
169,00	3		444444444444444444455555555555555555555
148,00	3		666666666666666666667777777777777777777
108,00	3		88888888888888999999999999999
82,00	4		00000000011111111
65,00	4		222222223333333
43,00	4		4444455555
53,00	4		666666677777
44,00	4		8888888999
17,00	5		0111
7,00	5		2&
3,00	Extremes		(>=,53)

Stem width: ,1000000 Each leaf: 4 case(s)



SO3H



SiO2

SiO2 Stem-and-Leaf Plot

Frequency	y Stem	&	Leaf
19,00	Extremes		(=<20,62)
7,00	206		44&
8,00	206		69&
17,00	207		001234
19,00	207		567789
37,00	208		011122233344
36,00	208		555566788899
64,00	209		0000111222222333444444
97,00	209		5555555566666677777888888999999
118,00	210		0000000011111122222222233333334444444
127,00	210		555555556666666666777777777888888888999999
132,00	211		000000011111111122222222333333333444444444
101,00	211		55555555566666777777788888889999
85,00	212		000000111111222222333444444
93,00	212		555555666667777778888888899999
51,00	213		0001112223344444
28,00	213		5566778999
26,00	214		011223344
17,00	214		5667789
6,00	215		1&
7,00	215		69&
22,00	Extremes		(>=21,63)
			_
Stem widt	:h: ,10	1000	J

Each leaf: 3 case(s)



I SiO2



AI2O3

Al2O3 Stem-and-Leaf Plot

Frequency	y Stem	&	Leaf
2,00	44		&
8,00	44		567&
10,00	45		234&
16,00	45		556779
22,00	46		01123334
37,00	46		555667778899
64,00	47		0001111122222233344444
78,00	47		556666667777888888999999999
92,00	48		000000111111222222233333344444
95,00	48		5555556666666777778888888999999
126,00	49		00000000001111112222222233333334444444
104,00	49		555555666666667777777888888899999
92,00	50		0000001111122222223333333444444
81,00	50		555556666677778888889999999
61,00	51		00000011122223333444
58,00	51		5555556667778889999
33,00	52		001112233444
38,00	52		555666778899
21,00	53		0123344
18,00	53		56789
15,00	54		01234
12,00	54		567&
4,00	55		30 G
30,00	Extremes		(>=5,53)

Stem	width:	,10000
Each	leaf:	3 case(s)





AI2O3

Fe2O3

Fe2O3 Stem-and-Leaf Plot

Frequency Stem & Leaf

3,00	Extremes		(=<2,92)
5,00	29		78&
13,00	30		02334
11,00	30		678&
36,00	31		0011122233344
68,00	31		55566666667777888888999
73,00	32		0000011111122222333334444
98,00	32		555555666666667777788888999999999
136,00	33		00000001111112222222233333333333334444444444
117,00	33		55555556666666677777778888889999999999
111,00	34		000000111111112222233333333444444444
112,00	34		555555666666667777777788888888999999
98,00	35		000000111111112222333334444444444
76,00	35		5555556666777777888999
45,00	36		000112222334444
38,00	36		5555666778899
28,00	37		001122234
15,00	37		67789&
21,00	38		0122334
7,00	38		58&
6,00	Extremes		(>=3,90)
Ctom	h. 100		
SLEUU WIQT	, 100	1000	J

Each leaf: 3 case(s)





CaO

CaO Stem-and-Leaf Plot

Frequency	y Stem	&	Leaf
17,00	Extremes		(=<65,49)
21,00	655		02234&
18,00	655		5679&
41,00	656		00123334
56,00	656		555677788899999
75,00	657		000111112223344444
115,00	657		555566667777888888899999999
137,00	658		000000001111112222223333334444444
146,00	658		555555556666666777777888888889999999
169,00	659		00000001111111222222223333334444444444
113,00	659		5555556666667777788888899999
75,00	660		000111112222223344
47,00	660		5566778899
29,00	661		112223&
22,00	661		56889&
15,00	662		1234&
21,00	Extremes		(>=66,27)
Stem widt	:h: .1(000	0

Each leaf: 4 case(s)









SO3

SO3 Stem-and-Leaf Plot

Frequency	y Stem	&	Leaf
18,00	Extremes		(=<1,10)
6,00	11		24&
8,00	11		67&
10,00	12		123&
16,00	12		55899
20,00	13		012234
38,00	13		5567788889999
59,00	14		0011222222233344444
74,00	14		5555666777777788888899999
96,00	15		0000011111122222223333333444444
101,00	15		555555666666777778888888889999999
119,00	16		0000000111111112222222333333344444444
106,00	16		55555555566666777777888888888999999
101,00	17		000000011111112222222333444444
89,00	17		55555566666677777778888888999
81,00	18	•	00000011112222333333334444
48,00	18		5556666777888999
47,00	19		0000112223334444
37,00	19		555666778899
9,00	20		012&
12,00	20		5789
,00	21	•	
3,00	21		6&
19,00	Extremes		(>=2,19)
Stem widt	ch: ,10	000	0
Each leaf	E: :	3 с	ase(s)

Stem	width:	,100000
Each	leaf:	3 case(s)







Anexo 3: Correlaciones y Diagramas de dispersión

Correlaciones

		SiO2H	SiO2
SiO2H	Correlación de Pearson	1	,161**
	Sig. (bilateral)		,000
	Ν	1117	1117
SiO2	Correlación de Pearson	,161**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	Ν	1117	1117

**. La correlación es significativa al nivel 0,01



		AI2O3H	Al2O3
AI2O3H	Correlación de Pearson	1	,629**
	Sig. (bilateral)		,000
	Ν	1117	1117
AI2O3	Correlación de Pearson	,629**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	Ν	1117	1117

** · La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).



		Fe2O3H	Fe2O3
Fe2O3H	Correlación de Pearson	1	,583**
	Sig. (bilateral)		,000
	Ν	1117	1117
Fe2O3	Correlación de Pearson	,583**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	Ν	1117	1117

** · La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).



		CaOH	CaO
CaOH	Correlación de Pearson	1	,228**
	Sig. (bilateral)		,000
	Ν	1117	1117
CaO	Correlación de Pearson	,228**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	Ν	1117	1117

**. La correlación es significativa al nivel 0,01



		SO3H	SO3
SO3H	Correlación de Pearson	1	,182**
	Sig. (bilateral)		,000
	Ν	1117	1117
SO3	Correlación de Pearson	,182**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	Ν	1117	1117

**. La correlación es significativa al nivel 0,01



Anexo 4: Valores de las variables que representan la media por intervalos

Estadísticos

CaOHCAT			CaOH	CaO
1	Ν	Válidos	5	5
		Perdidos	0	0
	Media		42,273864	65,763426
2	N	Válidos	5	0 5
		Perdidos	0	0
	Media		42,363266	65,744488
			0	0
3	N	Validos	4	4
	Madia	Perdidos	0	0
	iviedia		42,473812	65,713282 5
4	Ν	Válidos	11	11
		Perdidos	0	0
	Media		42,552947	65,849169
5	N	Válidos	20	20
		Perdidos	0	0
	Media		42,647949	65,768868
0	NI		5	0
0	IN	Validos	26	26
	Modia	Perdidos	0 42 740005	0
	Meula		42,749995	05,811908
7	Ν	Válidos	41	41
		Perdidos	0	0
	Media		42,850803	65,838002
8	N	Válidos	2 70	7 70
-		Perdidos	0	, o 0
	Media		42,955778	65,818802
			1	4
9	N	Validos	49	49
	Madia	Perdidos	0	0
	media		43,048573	65,845260 6
10	Ν	Válidos	97	97
		Perdidos	0	0
	Media		43,152200	65,854011
11	N	Válidos	2	8 95
		Perdidos	05 0	00 0
	Media		43.254167	65.857077
			9	9
12	Ν	Válidos	87	87
		Perdidos	0	0

0

Anexos

	Media		43,353010	65,869950
13	N	Válidos	5 106	0 106
		Perdidos	0	0
	Media		43,451281	65,875674
			5	4
14	Ν	Válidos	100	100
		Perdidos	0	0
	Media		43,550588	65,912103
15	N	Válidos	9 72	9 72
-		Perdidos	0	, 2
	Media		43.652113	65.867976
			2	0
16	Ν	Válidos	97	97
		Perdidos	0	0
	Media		43,745673	65,893151
17	N	Válidos	3	2
.,		Perdidos	15	15
	Media		0 43 845040	65 909094
	modia		7	8
18	Ν	Válidos	59	59
		Perdidos	0	0
	Media		43,955287	65,893817
10	N	Válidos	5	8
19	IN	Pordidoc	25	25
	Modia	Peruluos	11 024629	0 65 002204
	INEUIA		44,034038	05,902394 4
20	Ν	Válidos	21	21
		Perdidos	0	0
	Media		44,141131	65,938243
01	NI		0	3
21	IN	Validos	8	8
	Madia	Perdidos	0	0
	media		44,232846	65,986265 0
22	Ν	Válidos	11	11
		Perdidos	0	0
	Media		44,416360	65,982654
			9	5

Estadísticos

SiO2HCAT			SiO2H	SiO2
1	Ν	Válidos	50	50
		Perdidos	0	0
	Media		13,092003	21,054498
			4	4
2	Ν	Válidos	17	17
\bigcirc

Anexos

		Perdidos	0	0
	Media		13,173189	21,022381
3	N	Válidos	28	28
		Perdidos	0	0
	Media		13,229272	21,017045 7
4	Ν	Válidos	29	29
		Perdidos	0	0
	Media		13,275614 8	21,066011 4
5	Ν	Válidos	73	73
		Perdidos	0	0
	Media		13,324196 4	21,084965 6
6	N	Válidos	51	51
		Perdidos	0	0
	Media		13,374859	21,085518
7	N	Válidos	0 84	6 84
		Perdidos	0	0
	Media		13,424652	21,113095
8	N	Válidos	3	1
0		Perdidos	102	102
	Media		13,477312	21,102902
0			7	5
9	N	Validos Perdidos	107	107
	Media		13.523671	0 21.094757
			5	7
10	Ν	Válidos	109	109
	Madia	Perdidos	0 12 572010	0
	Meula		13,572910	21,112003
11	Ν	Válidos	94	94
		Perdidos	0	0
	Media		13,626092 8	21,151229 9
12	Ν	Válidos	92	92
		Perdidos	0	0
	Media		13,675207	21,085922
13	N	Válidos	0 70	o 70
		Perdidos	0	0
	Media		13,721204	21,107912
14	N	Válidos	3 51	4 51
		Perdidos	0	0
	Media		13,770750	21,129565
15	N	Válidos	4	9
		Perdidos	01	01 0
-				5

Anexos



	Media		13,856768	21,121317
			0	2
16	Ν	Válidos	19	19
		Perdidos	0	0
	Media		14,016030	21,243603
			5	2

Estadísticos

SO3HCAT			SO3H	SO3
1	Ν	Válidos	19	19
		Perdidos	0	0
	Media		,21044454	1,5427905
0	NI) (flidee	2	3
2	IN	Validos	43	43
		Perdidos	0	0
	Media		,23071665	1,5044991
3	N	Válidos	0 30	30
-		Perdidos	0	0
	Media		24806035	1 6058733
	Would		,21000000	3
4	Ν	Válidos	28	28
		Perdidos	0	0
	Media		,26786831	1,5738254
_		N// P	4	6
5	N	Validos	51	51
		Perdidos	0	0
	Media		,28883101	1,6263992
6	N	Válidos	8 52	4 52
0		Perdidos	52	52
	Modia		21204616	1 6252574
	meula		,51504010	1,0200074
7	Ν	Válidos	133	133
		Perdidos	0	0
	Media		,32954429	1,6549274
			0	1
8	Ν	Válidos	163	163
		Perdidos	0	0
	Media		,35042415	1,6598391
٥	N	Válidos	6	8
5		Pardidas	145	145
	Modia	r eruluus	26014592	1 6520420
	ivieuia		,30914383	1,0000429
10	Ν	Válidos	104	104

0

Anexos

		Perdidos	0	0
	Media		,39007854	1,6433669
			5	6
11	Ν	Válidos	76	76
		Perdidos	0	0
	Media		,40923497	1,6661328
40	NI) (áliala a	2	0
12	IN	validos	62	62
		Perdidos	0	0
	Media		,42928028	1,6934160
12	N	Válidos	9	3
15	IN	Valluos	40	40
		Perdidos	0	0
	Media		,45044615	1,7126245
14	N	Válidos	5	5
17		Dardidaa	50	50
		Perdidos	0	0
	Media		,46940079	1,6734122
15	N	Válidos	43	43
-		Perdidos	10	0
	Modia		48653360	1 6020102
	INIEUIA		,40000000	1,0929102
16	Ν	Válidos	23	23
		Perdidos	0	0
	Media		.51530921	1.6976079
			7	6

Estadísticos

AI2O3CAT			AI2O3H	AI2O3
1	N	Válidos	21	21
		Perdidos	0	0
	Media		2,8645333 3	4,7591144
2	N	Válidos	20	20
		Perdidos	0	0
	Media		2,8928997 5	4,7974119
3	N	Válidos	22	22
		Perdidos	0	0
	Media		2,9122975 9	4,8159434
4	Ν	Válidos	38	38
		Perdidos	0	0
	Media		2,9315120 5	4,7681143
5	Ν	Válidos	55	55
		Perdidos	0	0
	Media		2,9495317 1	4,7793553

\mathbf{C}

Anexos

6	Ν	Válidos	65	65
	Media	Perdidos	0 2 9701123	0
	Media		2,9701123	4,8677707
7	Ν	Válidos	66	66
	Media	Perdidos	0 2 9896862	0
			2,0000002	4,8818851
8	Ν	Válidos	95	95
	Media	Feluiu05	0 3.0093860	0
<u>_</u>	N		9	4,9010339
9	N	Validos Perdidos	75	75
	Media		3,0298348	0
10	N		4	4,9067665
10	IN	Validos Perdidos	78	78
	Media		3,0502641	4 0000704
4.4	NI		8	4,9662761
11	IN	Perdidos	57	57
	Media		0 3,0697052	0
10	NI		8	4,9732268
12	IN	Perdidos	90	90
	Media		3,0910026	4 0005174
12	N	Válidos	1	4,9820174
15	IN	Perdidos	87	87
	Media		3,1093795	5 0004806
1/	N	Válidos	2	5,0094000
17		Perdidos	55 0	55 0
	Media		3,1299772	5 0400514
15	N	Válidos	5	3,0400314
10		Perdidos	41	41
	Media		3,1493979	5 0416622
16	N	Válidos	0 35	35
		Perdidos	0	0
	Media		3,1705101	5.0625177
17	N	Válidos	/ 31	31
		Perdidos	0	0
	Media		3,1885849	5.0180659
18	N	Válidos	0 28	28
		Perdidos	0	20
	Media		3,2116266	5,1125321
19	N	Válidos	1 15	15
1				

0

Anexos

		Perdidos	0	0
	Media		3,2304221 3	5,1125255
20	Ν	Válidos	28	28
		Perdidos	0	0
	Media		3,2488210 0	5,1337346
21	Ν	Válidos	18	18
		Perdidos	0	0
	Media		3,2678461 7	5,1333663
22	Ν	Válidos	12	12
		Perdidos	0	0
	Media		3,2917015 0	5,1586005
23	Ν	Válidos	17	17
		Perdidos	0	0
	Media		3,3076914 1	5,0894518
24	Ν	Válidos	8	8
		Perdidos	0	0
	Media		3,3311667 5	5,1199773
25	Ν	Válidos	9	9
		Perdidos	0	0
	Media		3,3559375 6	5,2415063

Estadísticos

Fe2O3HCAT			Fe2O3H	Fe2O3
1	N	Válidos	5	5
		Perdidos	0	0
	Media		1,8568078	3,2225426
			0	0
2	Ν	Válidos	9	9
		Perdidos	0	0
	Media		1,8715063	3,2254842
			3	2
3	Ν	Válidos	32	32
		Perdidos	0	0
	Media		1,8895590	3,2171014
			6	4
4	Ν	Válidos	13	13
		Perdidos	0	0
	Media		1,9080966	3,2604127
			9	7
5	Ν	Válidos	15	15
		Perdidos	0	0
	Media		1,9323686	3,1624858
			0	7

\bigcirc

Anexos

6	Ν	Válidos	22	22
	Media	Perdidos	0 1,9519485	0 3,2457603
7	N	Válidos	9	2
,		Perdidos	31	31
	Media	i oranace	1,9692057	3,2595857
8	Ν	Válidos	49	49
		Perdidos	0	0
	Media		1,9908385 9	3,2419449 6
9	Ν	Válidos Perdidos	69 0	69
	Media		2.0086384	3.3151233
			1	6
10	Ν	Válidos	93	93
		Perdidos	0	0
	Media		2,0305619	3,3183197
11	Ν	Válidos	2 67	8 67
		Perdidos	0	0
	Media		2,0502549 4	3,3780587 2
12	Ν	Válidos	70	70
		Perdidos	0	0
	Media		2,0693370	3,4098995
10			0	3
13	N	Validos	76	76
		Peralaos	0	0
	Media		2,0894077	3,4021789
14	N	Válidos	93	93
		Perdidos	0	0
	Media		2,1105245	3,4366482
			4	8
15	Ν	Válidos Perdidos	123	123
	Modia	r eruiuus	0	U 2 4259912
	Meula		2,1299038	3,4236613
16	Ν	Válidos	70	70
		Perdidos	0	0
	Media		2,1482515	3,4940808
17	N	Válidos	64 64	0 64
.,		Perdidos	04	04
	Media		2 1719303	0 3 4899773
	Weald		2,1710000	4
18	Ν	Válidos	60	60
		Perdidos	0	0
	Media		2,1897413	3,5144814
19	N	Válidos	2	7
13	I N	valiuus	62	62

Anexos

I		Perdidos	0	0
	Media		2,2088477	3,5939514
			1	8
20	Ν	Válidos	40	40
		Perdidos	0	0
	Media		2,2290861	3,5563130
			3	5
21	Ν	Válidos	29	29
		Perdidos	0	0
	Media		2,2478515	3,6072594
			2	1
22	Ν	Válidos	14	14
		Perdidos	0	0
	Media		2,2694495	3,6054562
			7	9
23	Ν	Válidos	4	4
		Perdidos	0	0
	Media		2,3113892	3,5423252
			5	5

Anexo 5: Resultados de la Prueba T de Student para la verificación

de la validez de los modelos

		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizado s		
Modelo		В	Error típ.	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	60,812	,735		82,722	,000
	MediaCaOHCAT	,117	,017	,838	6,873	,000

Coeficientes(a)

a Variable dependiente: MediaCaOCAT

Coeficientes(a)

		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizado s		
Modelo		В	Error típ.	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	18,478	,482		38,320	,000
	MediaSiO2HCAT	,194	,036	,823	5,425	,000

a Variable dependiente: MediaSiO2CAT

Coeficientes(a)

		Coeficie estanda	entes no arizados	Coeficientes estandarizado s		
Modelo		В	Error típ.	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	1,460	,036		40,044	,000
	MediaSO3HCAT	,510	,098	,811	5,195	,000

a Variable dependiente: MediaSO3CAT

Coeficientes(a)

		Coeficie estanda	entes no arizados	Coeficientes estandarizado s		
Modelo		В	Error típ.	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	1,221	,156		7,845	,000
	MediaFe2O3HCAT	1,044	,075	,950	13,919	,000

a Variable dependiente: MediaFe2O3CAT

Coeficientes(a)

		Coeficie estanda	entes no arizados	Coeficientes estandarizado s		
Modelo		В	Error típ.	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	2,236	,218		10,253	,000
	MediaAl2O3HCAT	,884	,070	,935	12,617	,000

a Variable dependiente: MediaAl2O3CAT

Anexo 6: Resultados de la Prueba T de Student para el análisis de la

capacidad de pronóstico de los modelos

			Valor de pr	ueba = 0		
					95% Inte confianz difere	ervalo de a para la encia
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Inferior	Superior
CaORES	1,697	218	,091	,01710333	-,0027555	,0369621

Prueba para una muestra

Prueba para una muestra

	Valor de prueba = 0					
					95% Inte confianz difere	ervalo de a para la encia
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Inferior	Superior
SiO2RES	-,779	527	,436	-,00612413	-,0215587	,0093105

Prueba para una muestra

	Valor de prueba = 0						
					95% Inte confianz difere	ervalo de a para la encia	
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Inferior	Superior	
SO3RES	,094	533	,925	,000763734	- .01516879	,01669626	

Prueba para una muestra

	Valor de prueba = 0						
					95% Inte confianz difere	ervalo de a para la encia	
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Inferior	Superior	
AI2O3RES	-,476	529	,634	-,00361494	-,0185326	,0113027	



Prueba para una muestra

	Valor de prueba = 0					
					95% Inte confianz difere	ervalo de a para la encia
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Inferior	Superior
Fe2O3RES	-,473	549	,636	-,002952303	- ,01520838	,00930377

Anexo 7: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.1)



		Unstandardize d Residual
Ν		22
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,04925481
Diferencias más extremas	Absoluta	,127
	Positiva	,114
	Negativa	-,127
Z de Kolmogorov-Smirnov		,596
Sig. asintót. (bilateral)		,869

a La distribución de contraste es la Normal.





Anexo 8: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.2)





		Unstandardize d Residual
Ν		16
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,03469683
Diferencias más extremas	Absoluta	,101
	Positiva	,087
	Negativa	-,101
Z de Kolmogorov-Smirnov		,403
Sig. asintót. (bilateral)		,997

a La distribución de contraste es la Normal.







Anexo 9: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.3)





		Unstandardize d Residual
Ν		16
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,03502461
Diferencias más extremas	Absoluta	,143
	Positiva	,096
	Negativa	-,143
Z de Kolmogorov-Smirnov		,572
Sig. asintót. (bilateral)		,899

a La distribución de contraste es la Normal.





Anexo 10: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.4)



		Unstandardize d Residual
Ν		25
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,04967846
Diferencias más extremas	Absoluta	,088
	Positiva	,082
	Negativa	-,088
Z de Kolmogorov-Smirnov		,439
Sig. asintót. (bilateral)		,991

a La distribución de contraste es la Normal.







Anexo 11: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.5)



		Unstandardize d Residual
Ν		23
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,04677534
Diferencias más extremas	Absoluta	,135
	Positiva	,068
	Negativa	-,135
Z de Kolmogorov-Smirnov		,647
Sig. asintót. (bilateral)		,797

a La distribución de contraste es la Normal.







Anexo 12: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.11)





		Unstandardize d Residual
Ν		22
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,02823299
Diferencias más extremas	Absoluta	,133
	Positiva	,079
	Negativa	-,133
Z de Kolmogorov-Smirnov		,623
Sig. asintót. (bilateral)		,832

a La distribución de contraste es la Normal.







Anexo 13: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.12)



		Unstandardize d Residual
Ν		16
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,02838590
Diferencias más extremas	Absoluta	,094
	Positiva	,089
	Negativa	-,094
Z de Kolmogorov-Smirnov		,375
Sig. asintót. (bilateral)		,999

a La distribución de contraste es la Normal.





Anexo 14: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.13)





		Unstandardize d Residual
Ν		16
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,02647970
Diferencias más extremas	Absoluta	,135
	Positiva	,113
	Negativa	-,135
Z de Kolmogorov-Smirnov		,541
Sig. asintót. (bilateral)		,932

a La distribución de contraste es la Normal.







Anexo 15: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.14)




Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra

		Unstandardize d Residual
Ν		25
	Media	,0000000,
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,03335449
Diferencias más extremas	Absoluta	,259
	Positiva	,146
	Negativa	-,259
Z de Kolmogorov-Smirnov		1,293
Sig. asintót. (bilateral)		,071

a La distribución de contraste es la Normal.

b Se han calculado a partir de los datos.







Anexo 16: Gráficos y pruebas para el análisis de los supuestos del modelo (3.15)





Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra

		Unstandardize d Residual
Ν		23
	Media	,0000000
Parámetros normales(a,b)	Desviación típica	,04022921
Diferencias más extremas	Absoluta	,134
	Positiva	,078
	Negativa	-,134
Z de Kolmogorov-Smirnov		,644
Sig. asintót. (bilateral)		,802

a La distribución de contraste es la Normal.

b Se han calculado a partir de los datos.







Anexo 17: Resultados de la Prueba T de Student para el análisis de

la capacidad de pronóstico de los modelos

	Valor de prueba = 0						
					95% Intervalo de confianza para la diferencia		
				Diferencia			
	t	gl	Sig. (bilateral)	de medias	Inferior	Superior	
C3S_RES	,830	399	,407	,09484	-,1299	,3196	
C2S_RES	-,814	399	,416	-,08940	-,3054	,1266	
C3A_RES	-1,766	399	,078	-,03933	-,0831	,0045	
C4AF_RES	,522	399	,602	,01179	-,0326	,0562	

Prueba para una muestra