CÁLCULO DE LOS INTERVALOS DE CONFIANZA DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE LA MADERA (MODELO G.A.B.-Dent).

García Fernández, F.[1], García Esteban, L[2]., Palacios, P.[2], Guindeo, A.[2]

1. Asociación de Investigación Técnica de las Industrias de la Madera y Corcho. C/ Flora, 3. 280013 Madrid. España. fgarcia.aitim@montes.upm.es
2. Cátedra de Tecnología de la Madera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes. Universidad Politécnica de Madrid. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid. España.

Resumen.

Se han obtenido los intervalos de confianza de los parámetros (C_g, K y X_m) presentes en el modelo de isoterma de sorción de GAB-Dent. El objetivo principal es desarrollar un procedimiento que nos permita obtener la varianza de dichos parámetros y a partir de ella sus intervalos de confianza para un nivel de significación dado. Primeramente la isoterma GAB-Dent se transformó mediante un cambio de variable en la ecuación de una parábola de segundo grado. Posteriormente, la parábola obtenida, se transformó mediante otro cambio de variable en la ecuación de un plano en R^3. Se aplicó entonces una regresión lineal múltiple para obtener la ecuación de dicho plano junto con las varianzas de sus coeficientes. A partir de los coeficientes del plano y deshaciendo los cambios realizados se obtuvieron los parámetros correspondientes de la curva GAB-Dent y a partir de las varianzas de los coeficientes del plano, y mediante el teorema de propagación de las varianzas, se hallaron las varianzas de dichos parámetros. Conocidos el valor del parámetro y su varianza ya fue posible estimar, con el nivel de significación deseado, el intervalo de confianza de dicho parámetro.

Palabras clave.

Regresión múltiple, propagación de las varianzas.

1. INTRODUCCIÓN.

El modelo de sorción GAB-Dent es una derivación del modelo de sorción de multicapas BET, mucho más generalista y más adecuado para ajustar las sigmoides de sorción de productos alimenticios y lignocelulósicos (AVRAMIDIS, 1997).

Por otro lado es el modelo utilizado tradicionalmente en Europa, frente al modelo de Hailwood Horrobin (HH) más utilizado en la literatura americana, y el utilizado por COST 90 / COST ACTION E9.

Con el fin de mejorar el conocimiento de los parámetros (C_g, K y X_m) presentes en el modelo de isoterma de sorción de GAB-Dent, se han obtenido sus intervalos de confianza.

2. DESARROLLO TEÓRICO.

El proceso pasa inicialmente por transformar la curva GAB-Dent en una ecuación de segundo grado, realizar un ajuste cuadrático, transformando la parábola en R^2 en un plano en R^3, y finalmente deshacer los cambios.

$$(Curva \quad GAB-Dent) \qquad (Parabola \quad en \quad R^2) \qquad (Plano \quad en \quad R^3)$$

$$EMC=\frac{KC_g a_w}{(1-Ka_v)(1-Ka_w+C_g Ka_w)}X_m \Rightarrow \quad Y=A_1\cdot x^2+A_2\cdot x+A_3 \quad \Rightarrow \quad Y=A_1\cdot X_1+A_2\cdot X_2+A_3$$

Su función de densidad será (PEÑA SÁNCHEZ DE RIVERA, 2002):

$$f(Y)=\frac{1}{\sigma\cdot\sqrt{2\pi}}\cdot e^{\frac{1}{2\cdot\sigma^2}\cdot(Y-A_1\cdot X_1+A_2\cdot X_2+A_3)^2}$$

Y su función soporte:

$$L(A_1,A_2,A_3,\sigma^2)=-\frac{n}{2}\log(\sigma^2)-\frac{n}{2}\log(2\pi)-\frac{1}{2\cdot\sigma^2}\sum(Y-A_1\cdot X_1+A_2\cdot X_2+A_3)^2$$

Actuando de la misma forma que para una recta en el plano, obtenemos las derivadas parciales y las igualamos a cero:

Primera ecuación:

$$\frac{\partial L}{\partial A_3}=0\Rightarrow\sum(Y-A_3-A_1\cdot X_1-A_2\cdot X_2)=0\Rightarrow\sum e=0$$

$$\Downarrow$$

$$\sum Y=n\cdot A_3+A_1\cdot\sum X_1+A_2\cdot\sum X_2 \qquad 1^a \quad ecuación$$

Segunda ecuación:

$$\frac{\partial L}{\partial A_1}=0\Rightarrow\sum(Y-A_3-A_1\cdot X_1-A_2\cdot X_2)\cdot(-X_1)=0\Rightarrow\sum(e\cdot X_1)=0$$

$$\Downarrow$$

$$\sum(Y\cdot X_1)=n\cdot A_3\cdot\sum X_1+A_1\cdot\sum X_1^2+A_2\cdot\sum(X_2\cdot X_1) \qquad 2^a \quad ecuación$$

Tercera ecuación:

$$\frac{\partial L}{\partial A_2}=0\Rightarrow\sum(Y-A_3-A_1\cdot X_1-A_2\cdot X_2)\cdot(-X_2)=0\Rightarrow\sum(e\cdot X_2)=0$$

$$\Downarrow$$

$$\sum(Y\cdot X_2)=n\cdot A_3\cdot\sum X_2+A_1\cdot\sum(X_1\cdot X_2)+A_2\cdot\sum X_2^2 \qquad 3^a \quad ecuación$$

Tenemos tres restricciones:

$$\sum e = 0$$
$$\sum \left(e \cdot X_1\right) = 0$$
$$\sum \left(e \cdot X_2\right) = 0$$

Por lo tanto tendremos *n-3* grados de libertad.

Y como varianza residual tendremos.

$$S_R^2 = \frac{\sum e^2}{n-3}$$

En forma matricial:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & .... & 1 \\ X_{11} & X_{12} & .... & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & .... & X_{2n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & .... & 1 \\ X_{11} & X_{12} & .... & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & .... & X_{2n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{21} \\ 1 & X_{12} & X_{22} \\ .... & .... & .... \\ 1 & X_{1n} & X_{2n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix}$$

X es la matriz de datos de dimensiones *[n x (k+1)]*. Las columnas son los valores de X_i (variables explicativas) más una columna de unos correspondiente a las A_i.

$$X' \cdot Y = X' \cdot X \cdot A$$

Se deben cumplir las siguientes condiciones:

1. El número de valores disponibles debe ser mayor de 3.
2. X_1 y X_2 no son combinación lineal.

Por estas dos razones *X'X* es *no singular* y por tanto:

$$A = \left(X' \cdot X\right)^{-1} \cdot \left(X' \cdot Y\right)$$

La varianza de *A* será:

$$Var\left(A\right) = S_R^2 \cdot \left(X' \cdot X\right)^{-1}$$

Siendo:

$$S_R^2 = \frac{\sum e^2}{n-3}$$

Una vez tenemos dicha matriz de varianzas, podemos proceder a calcular las varianzas de X_m, C_g y *K*. Para ello primeramente debemos despejarlas:

$$X_m = f(A_1, A_2, A_3)$$
$$C_g = g(A_1, A_2, A_3)$$
$$K = h(A_1, A_2, A_3)$$

Para calcular las varianzas aplicaremos el teorema de propagación de las varianzas, (CEA-ENAC-LC/02, 1998)

$$P_{C_g} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial C_g}{\partial A_1}\right)^2 & \frac{\partial C_g}{\partial A_1}\cdot\frac{\partial C_g}{\partial A_2} & \frac{\partial C_g}{\partial A_1}\cdot\frac{\partial C_g}{\partial A_3} \\ \frac{\partial C_g}{\partial A_2}\cdot\frac{\partial C_g}{\partial A_1} & \left(\frac{\partial C_g}{\partial A_1}\right)^2 & \frac{\partial C_g}{\partial A_2}\cdot\frac{\partial C_g}{\partial A_3} \\ \frac{\partial C_g}{\partial A_3}\cdot\frac{\partial C_g}{\partial A_1} & \frac{\partial C_g}{\partial A_3}\cdot\frac{\partial C_g}{\partial A_2} & \left(\frac{\partial C_g}{\partial A_1}\right)^2 \end{bmatrix} ;$$

$$P_K = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial K}{\partial A_1}\right)^2 & \frac{\partial K}{\partial A_1}\cdot\frac{\partial K}{\partial A_2} & \frac{\partial K}{\partial A_1}\cdot\frac{\partial K}{\partial A_3} \\ \frac{\partial K}{\partial A_2}\cdot\frac{\partial K}{\partial A_1} & \left(\frac{\partial K}{\partial A_1}\right)^2 & \frac{\partial K}{\partial A_2}\cdot\frac{\partial K}{\partial A_3} \\ \frac{\partial K}{\partial A_3}\cdot\frac{\partial K}{\partial A_1} & \frac{\partial K}{\partial A_3}\cdot\frac{\partial K}{\partial A_2} & \left(\frac{\partial K}{\partial A_1}\right)^2 \end{bmatrix} ;$$

$$P_{X_m} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial X_m}{\partial A_1}\right)^2 & \frac{\partial X_m}{\partial A_1}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial A_2} & \frac{\partial X_m}{\partial A_1}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial A_3} \\ \frac{\partial X_m}{\partial A_2}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial A_1} & \left(\frac{\partial X_m}{\partial A_1}\right)^2 & \frac{\partial X_m}{\partial A_2}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial A_3} \\ \frac{\partial X_m}{\partial A_3}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial A_1} & \frac{\partial X_m}{\partial A_3}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial A_2} & \left(\frac{\partial X_m}{\partial A_1}\right)^2 \end{bmatrix} ;$$

$$Var(X_m) = Var(A)\cdot P_{X_m}$$
$$Var(C_g) = Var(A)\cdot P_{C_g}$$
$$Var(K) = Var(A)\cdot P_k$$

Así obtendremos las varianzas de X_m, C_g y K. Para calcular los intervalos de confianza:

$$A \pm t_{n-3,\alpha}\cdot S_A$$

Siendo t el valor de la distribución de Student para n-3 grados de libertad y el grado de significación deseado. Y siendo S_A la desviación estándar de la variable A.

3. EJEMPLO PRACTICO, LA CELULOSA MICROCRISTALINA.

Como ejemplo calcularemos los intervalos de confianza al 95% de las constantes de la curva de adsorción GAB para la celulosa microcristalina AVICEL® PH-101.

3.1 Datos.

Los datos utilizados (TABLA 1) proceden del Certificado de Materiales de Referencia CMR 302, editado por la Oficina Comunitaria de Materiales de Referencia (COMMUNITY BEREAU OF REFERENCE – BCR, 1989).

3.2 Resultados.

Para la obtención de los resultados se ha utilizado un programa desarrollado en MATLAB®6.5 Release 13. (TABLA 2 y FIGURA 1)

Agradecimientos.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por su subvención, enmarcada dentro del Programa Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2000-2003 (Referencia AGL2003-08217).

A D. José María Suárez, Director Académico de la Escuela Superior de Gestión Comercial y Marketing (ESIC), y D. Ignacio Soret, Profesor de Métodos y Cálculos Logísticos, de dicha Escuela, por su ayuda en el desarrollo matemático de esta ponencia.

BIBLIOGRAFIA

- AVRAMIDIS, S; 1997. The Basis of Sorption. International Conference of COST Action E8. Mechanical Performance of Wood and Wood Products. Copenhagen, Denmark, June 16-17, 1997.
- CEA-ENAC-LC/02. 1998. Expresión de la Incertidumbre de Medida en las Calibraciones.
- COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE-BCR; 1989. Certified Reference Material, Certificate of Measurement CMR 302, Water content of microcrystaline cellulose (MCC) in equilibrium with the atmosphere above specified aqueous saturated salt solutions at 25ºC.
- PEÑA SÁNCHEZ DE RIVERA, D.; 2002. Regresión y diseño de experimentos. Alianza Editorial. ISBN 84-206-8695-6. 744 pp.

TABLA 1. DATOS DE ADSORCIÓN DE LA CELULOSA MICROCRISTALINA AVICEL® PH-101

	Actividad del agua (a_w) 25ºC								
	LiCl	CH_3COOK	$MgCl_2$	K_2CO_3	$Mg(NO_3)_2$	$SrCl_2$	NaCl	KCl	$BaCl_2$
	0.1105	0.2245	0.3300	0.4276	0.5286	0.7083	0.7528	0.8426	0.9019
EMC (%)	2.13	3.24	4.15	5.16	5.97	8.25	8.90	11.00	13.27

TABLA 2. INTERVALOS DE CONFIANZA DE LAS CONSTANTES GAB.

X_m	C	K
4.0086±0.0953	9.9010±0.0213	0.7801±0.1793
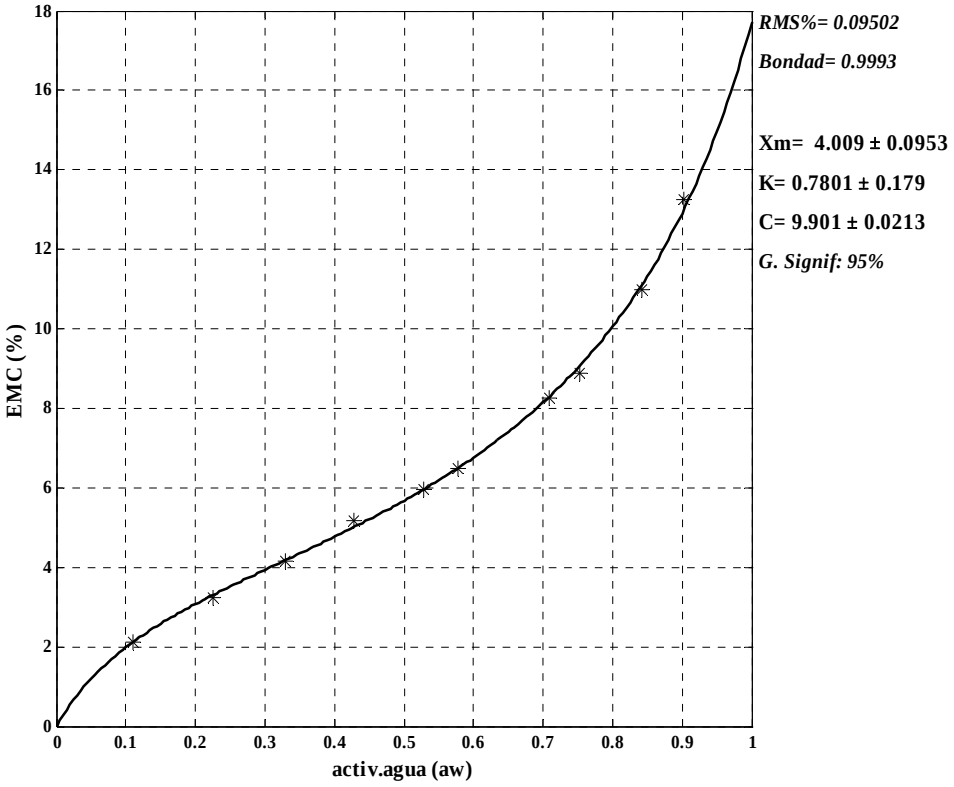
FIGURA 1. CURVA GAB DE ADSORCIÓN DE LA CELULOSA MICROCRISTALINA AVICEL® PH-101 Y LOS INTERVALOS DE CONFIANZA DE LOS PARÁMETROS.