

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN  
Facultad de Ingeniería  
Ingeniería Civil Industrial



**Modelación de las condiciones de operación del carbón activado en la descomposición del peróxido de hidrógeno para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles azufrados mediante la formación de radicales hidroxilos.**

**Mario Esteban Fonseca San Martin**

**INFORME DE PROYECTO DE TÍTULO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL**

Profesor Guía: Dr. Héctor Valdés M.  
Profesor Informante: Dr. Manuel Cepeda J.

Concepción, Mayo 2016

## RESUMEN

En esta investigación se estudiaron las variables que influyen en la descomposición de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) por acción de carbón activado (CA) para la formación de radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ). El análisis se realizó mediante diseño de experimentos con enfoque D-Optimal, reduciendo la cantidad de ensayos de laboratorio y maximizando la información obtenida en la experimentación. A través de la matriz de experimentos se aplicó el ajuste de modelos de regresión lineal en sus parámetros para dos variables predictoras: Moles de oxígeno generado (MOG) y Moles de  $H_2O_2$  consumidos (MPC).

En cada muestra, se controló el nivel de temperatura como condición de operación, se preparó una solución de  $H_2O_2$  a tres niveles de concentración distintos y a distintos niveles de pH según lo requirió el diseño. Además, se registró la presencia o ausencia de metanol (MeOH) en cada muestra como atrapador de  $\cdot OH$ . Por otro lado, se variaron las cargas de CA en cada muestra para los 7 tipos de CA comerciales utilizados en los ensayos: AT 410, FILTRASORB, SGL-830, AP460, AIRPEL ULTRA, AIRPEL 1DS1 y AIRPEL 10.

El conjunto de datos, obtenido a partir de las variables de operación, fue ajustado a un polinomio de segundo orden para cada variable respuesta y estos validados mediante análisis de varianza (ANOVA). El modelo MOG resultó ser significativo con un valor-p cercano a 0, explicando un 96,5% de la variabilidad total de la respuesta. Para el modelo MPC en tanto, la significancia arrojó un valor-p cercano a 0, haciéndolo un modelo altamente significativo con una calidad de ajuste del 96,5%.

La elección de SGL-830 como CA con una carga de 0,5 g/l, en una solución de  $H_2O_2$  de 1500 mg/l de carácter básica a una temperatura de 40°C resultaron ser los factores que más favorecen a la generación de oxígeno y, por tanto, a la generación de  $\cdot OH$ . Además bajo las mismas condiciones de operación se logra la mayor cantidad de moles de  $H_2O_2$  consumidos. Los resultados arrojados bajo la predicción de ambos modelos fueron comparados con los obtenidos por el sistema real en las condiciones antes mencionadas. En la generación de oxígeno se registra una diferencia de un 3% aproximadamente entre lo real y predicho, mientras que en el consumo de  $H_2O_2$  la diferencia fue alrededor de un 12%.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

1	Introducción .....	1
2	Objetivos .....	3
2.1	Objetivo general .....	3
2.2	Objetivos específicos .....	3
3	Marco teórico .....	4
3.1	Compuestos orgánicos volátiles .....	4
3.2	Compuestos azufrados volátiles .....	4
3.3	Técnicas de eliminación de COVs y CAVs .....	5
3.3.1	Técnicas recuperativas .....	6
3.3.2	Técnicas destructivas .....	7
3.4	Oxidación avanzada .....	9
3.5	Peróxido de hidrógeno y su descomposición con carbones activados .....	10
3.6	Optimización en procesos de diseño experimental .....	11
3.7	Método de superficie de respuesta .....	11
3.8	Diseño de experimentos .....	13
3.1	Factores y variables respuesta .....	16
3.2	D-Optimal .....	18
4	Metodología .....	20
4.1	Herramienta computacional .....	20
4.2	Análisis estadístico .....	20
4.2.1	Hipótesis en análisis de regresión .....	20
4.2.2	Análisis de varianza .....	22
4.2.3	Comparación de los valores predichos por el modelo con valores experimentales. ....	24
4.3	Materiales .....	24
4.4	Preparación de materiales experimentales .....	25
4.5	Procedimiento experimental .....	26
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	27
5.1	Análisis y validación de los modelos .....	28

5.1.1	Análisis del modelo MOG .....	28
5.1.2	Validación de los supuestos del modelo MOG .....	33
5.1.3	Análisis del modelo MPC .....	36
5.1.4	Validación de los supuestos del modelo MPC .....	40
6	Conclusiones .....	45
7	Referencias .....	47
8	Anexos .....	52
8.1	Anexo I. Experimentos seleccionados.....	52
8.2	Anexo II. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MOG. ....	55
8.3	Anexo III. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MOG corregido.....	57
8.4	Anexo IV. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MPC.....	58
8.5	Anexo V. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MPC corregido .....	60

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Límites permisibles para concentraciones ambientales de sustancias en lugares de trabajo.....	5
Tabla 2 Cuadro resumen técnicas de eliminación de COVs y CAV. ....	9
Tabla 3 Comparación de potenciales de oxidación diferentes especies químicas. ....	10
Tabla 4 Clasificación de Diseños experimentales según su objetivo.....	15
Tabla 6 Variables cuantitativas codificadas.....	17
Tabla 7 Variables cualitativas codificadas.....	18
Tabla 5 Comparación número experimentos según tipo de diseño.....	19
Tabla 8 Características físicas y químicas de los CAs.....	24
Tabla 9 Resumen DoE D-Optimal. ....	27
Tabla 10 ANOVA: Moles de oxígeno generado.....	28
Tabla 11 Coeficientes de regresión significativos para MOG .....	29
Tabla 12 ANOVA: Moles de oxígeno generado corregido .....	30
Tabla 13 Coeficientes de regresión significativos para MOG corregido .....	32
Tabla 14 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov para MOG .....	34
Tabla 15 ANOVA: Moles de peróxido de hidrógeno consumidos .....	36
Tabla 16 Coeficientes de regresión significativos para MPC .....	37
Tabla 17 ANOVA: Moles de peróxido de hidrógeno consumidos corregido.....	38
Tabla 18 Coeficientes de regresión significativos para MPC corregido.....	40
Tabla 19 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov para MPC.....	41
Tabla 20 Configuración para valores óptimos estimados. ....	44
Tabla 21 Comparación valores sistema real con valores predichos.....	44

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Técnicas de control COVs y CAVs .....	6
Figura 2 Modelo general de un proceso o sistema experimental. ....	13
Figura 3 Sistema experimental.....	26
Figura 4 Probabilidad normal de los residuos para MOG.....	33
Figura 5 Homogeneidad de varianzas en los residuos para MOG. ....	34
Figura 6 Independencia de los residuos para MOG. ....	35
Figura 7 Probabilidad normal de los residuos para MPC. ....	41
Figura 8 Homogeneidad de varianzas en los residuos para MPC.....	42
Figura 9 Independencia de los residuos para MPC.....	43

## 1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), según la definición que da U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (2014), son: “Cualquier compuesto orgánico que participa en reacciones atmosféricas fotoquímicas”. Por otro lado según su composición, los compuestos orgánicos son aquellos que se constituyen principalmente por carbono, pasan a estado de vapor fácilmente y que a 20°C tienen una presión de vapor igual o mayor a 0,01 kPa (Sánchez y Alcántara, 2007).

Los COVs proceden de emisiones de origen natural y antropogénico que se liberan en gran parte a la atmósfera directamente, reaccionando con elementos químicos transportados por el aire que incentivan a la formación de ozono troposférico; el principal componente del smog. Se pueden identificar como principales fuentes de emanación a industrias como la química y petroquímica entre otras (Khan y Ghoshal, 2000).

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles existe un grupo denominado compuestos azufrados volátiles (CAV) o también llamados Gases TRS (Total Reduced Sulphur) los que pertenecen, entre otras, a emisiones realizadas por la industria del papel y tratamiento de la pulpa de celulosa. Los TRS liberados por estas son sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, dimetil sulfuro y disulfuro de dimetilo. La liberación al ambiente de los CAVs se acompaña generalmente de malos olores, dado su bajo umbral de olor. Esto conlleva a una controversia social y malestar disminuyendo la calidad de vida en el entorno (DSS A.I.I., 2009).

En Chile no existen normas que regulen claramente la emisión de olores al ambiente por concepto de COVs. En 2012, el Ministerio de Medio Ambiente comenzó la elaboración de la estrategia de gestión de olores en Chile. Esta estrategia, aunque no establece explícitamente límites legales, busca fortalecer el marco regulatorio con medidas de corto y largo plazo de control, medición y prevención en la generación de olores (Ministerio de Medio Ambiente, 2013). Por otro lado cuando se habla de TRSs la situación cambia puesto que existen regulaciones que se dirigen precisamente a este tipo de emisiones, como empresas que se relacionan con la fabricación de pulpa kraft y pulpa sulfatada. Aquí se

establecen los límites máximos, disposiciones legales, regulación de equipos emisores y el tipo de fiscalización necesaria para hacer válidos los puntos ya mencionados (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, 2015).

Por lo anterior, se hace necesario el desarrollo o mejora de tecnologías y procesos que ayuden a la mitigación de los efectos adversos que estos compuestos, tanto los COVs como CAVs, tienen sobre el medio ambiente y el ser humano. Las principales técnicas de eliminación de COVs y/o CAVs se agrupan en dos bloques. Primero la de mejora y modificación de equipos y procesos. Se enfoca en mejoras en la eficiencia de líneas de procesos para minimizar la producción de COVs, mayor aprovechamiento de materias primas y control en consumo de energía (Khan y Ghoshal, 2000).

Por otro lado, están las técnicas de control que se pueden subdividir en técnicas de recuperación y destrucción. Entre las recuperativas se encuentran las de absorción, adsorción, condensación y separación por membrana. Este grupo no garantiza la eliminación de los compuestos orgánicos, sino que lleva parte de ellos de un estado a otro promoviendo así otros tipos de contaminación y reacciones. Dentro del segundo grupo existen técnicas con eficiencias de remoción de COVs próximas al 100%, en las cuales destacan procesos de oxidación química y biotratamientos por digestión en condiciones aeróbicas microbianas (Khan y Ghoshal, 2000).

Adicionalmente se puede mencionar el uso de ciertos materiales que poseen propiedades que los hacen indicados para la remoción de COVs y/o CAVs según corresponda. Dentro de estos se encuentran los carbones activados (CA), que dado a sus características físicas pueden retener en su estructura los contaminantes (adsorción) o bien eliminarlos gracias a sus propiedades químicas en procesos de catálisis (Gómez et al., 1994).

Con los años se han identificado diversas maneras de mejorar los usos que se les dan a los materiales porosos como los CA. Por ejemplo, en investigaciones ya se ha estudiado el comportamiento de los CA con superficie modificada para la descomposición del  $H_2O_2$ . Esta interacción del  $H_2O_2$  con el CA es parte de un proceso de oxidación avanzada donde se promueve la generación de  $\cdot OH$  (Ribeiro et al., 2013). Estos radicales son capaces de

oxidar compuestos orgánicos, aún si no son biodegradables, dando paso a una cadena de reacciones oxidativas para la degradación de estos (Forero et al., 2003).

Este estudio se realizó para conocer aquellas condiciones que favorecen la descomposición del  $H_2O_2$  por acción de CA. Se modelaron dos variables predictoras: los moles de oxígeno generado (MOG) para cuantificar la generación de  $\cdot OH$  y los moles de  $H_2O_2$  consumidos (MPC) para medir la eficiencia en la reacción de oxidación.

El diseño de experimentos con enfoque D-Optimal fue utilizado para determinar la cantidad de experimentos necesarios para predecir ambas respuestas. Las variables independientes corresponden a las condiciones de operación y a los carbones activados utilizados como “catalizadores” en el proceso de oxidación avanzada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Establecer modelos predictores para analizar la influencia de las condiciones de operación en la descomposición del peróxido de hidrógeno por acción del carbón activado para la generación de radicales hidroxilos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Identificar los factores o variables que influyen en la producción de radicales hidroxilos mediante la descomposición del peróxido de hidrógeno por la acción del carbón activado.
- Determinar el número de experiencias de laboratorio a realizar.
- Determinar las variables más significativas y aquellos niveles que influyen en la descomposición del peróxido de hidrógeno promovida por el carbón activado para la generación de radicales hidroxilos.

### 3 MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Compuestos orgánicos volátiles

La contaminación atmosférica está definida como la presencia de elementos que alteren su composición y a cualquier integrante del ecosistema. Entre estos componentes se destacan los seres vivos como animales y humanos (Oyarzún, 2010).

Algunos de los elementos que tienen la capacidad de alterar la estructura atmosférica y su área funcional son los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los COVs son aquellos que en su estructura incluyen a lo menos un átomo de carbono y logran su vaporización a 20°C y una presión de vapor mayor o igual a 0.01 kPa. Los heteroátomos más comunes que son parte de los COVs son oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno (Sánchez y Alcántara, 2007).

Junto al daño intrínseco que los COVs provocan en el medio ambiente, que se pueden expresar como formación de ozono troposférico, agotamiento del ozono estratosférico y potenciación del efecto invernadero global, que afectan la capacidad de absorción de radiación infrarroja terrestre o solar (Sánchez y Alcántara, 2007); existen también consecuencias catastróficas sobre la salud humana y de seres vivos en general. La irritación de ojos y las vías respiratorias, bronquitis crónica en adultos y niños, enfermedades cardíacas y cancerígenas en distintos grupos de órganos, son solo algunos de los efectos nocivos que los COVs pueden tener sobre la salud de la población (Kampa y Castanas, 2007).

#### 3.2 Compuestos azufrados volátiles

La industria de la celulosa es una de las tantas fuentes emisoras de COVs en el planeta, especialmente de Compuestos Azufrados Volátiles (CAV) los que se caracterizan por poseer azufre, además de carbono, en su estructura. Dentro de estos compuestos se encuentran el metil mercaptano, dimetil sulfuro y dimetil disulfuro. A este grupo se le llama gases de azufre reducido total o TRS, por su equivalente traducido al inglés Total Reduced Sulphur, dentro de los que además se encuentra el sulfuro de hidrógeno que no posee carbono en su estructura. Los TRS causan malos olores que afectan a las comunidades

aledañas a este tipo de empresas. Generalmente estos compuestos son fácilmente detectables por el olfato humano, recorren grandes distancias desde el centro de emisión incluso a concentraciones bajas. Aunque su toxicidad no sea un problema (a bajas concentraciones) si lo puede ser su molestia a la población por esto se le da real importancia a su control (Bordado y Gomes, 2002).

En Chile los límites para COVs y Gases TRS se rigen por el Decreto Supremo N°594/1999, donde se estipulan los límites permisibles de emisión en ambientes laborales y en el Decreto N°167/2000 asociado a la emisión de olores molestos por Gases TRS generados por empresas relacionadas con la fabricación de pulpa sulfatada, respectivamente. En la Tabla 1 se muestran los límites permitidos para compuestos azufrados nombrados anteriormente.

Cabe señalar que en el D.S.594/1999 no se especifican límites para el compuesto Dimetil Disulfuro compuesto extremadamente tóxico y fatal según sus concentraciones y condiciones en que se encuentre (DSS A.I.I., 2009).

Tabla 1 Límites permisibles para concentraciones ambientales de sustancias en lugares de trabajo (Decreto Supremo N° 594, 1999)

Sustancia	Límite permisible ponderado		Límite permisible temporal	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Sulfuro de hidrógeno	8	11,2	15	21
Metil mercaptano	0,4	0,78		
Dimetil sulfuro	0,08	0,42		

### 3.3 Técnicas de eliminación de COVs y CAVs

Como ya se ha mencionado, dentro de las técnicas de control de compuestos volátiles existen dos grupos, las técnicas de recuperación y de destrucción. Adsorción, absorción, condensación y separación por membranas son técnicas que forman parte de la recuperación de compuestos orgánicos volátiles. La eficiencia en la eliminación de COVs de este grupo puede llegar al 99% (Aguado et al., 2002). Sin embargo, la implementación

de éstas suele requerir alta inversión inicial según corresponda el caso (Khan y Ghoshal, 2000).

En la Figura 1 se muestra un resumen de las técnicas mencionadas en este documento de acuerdo a su categoría.

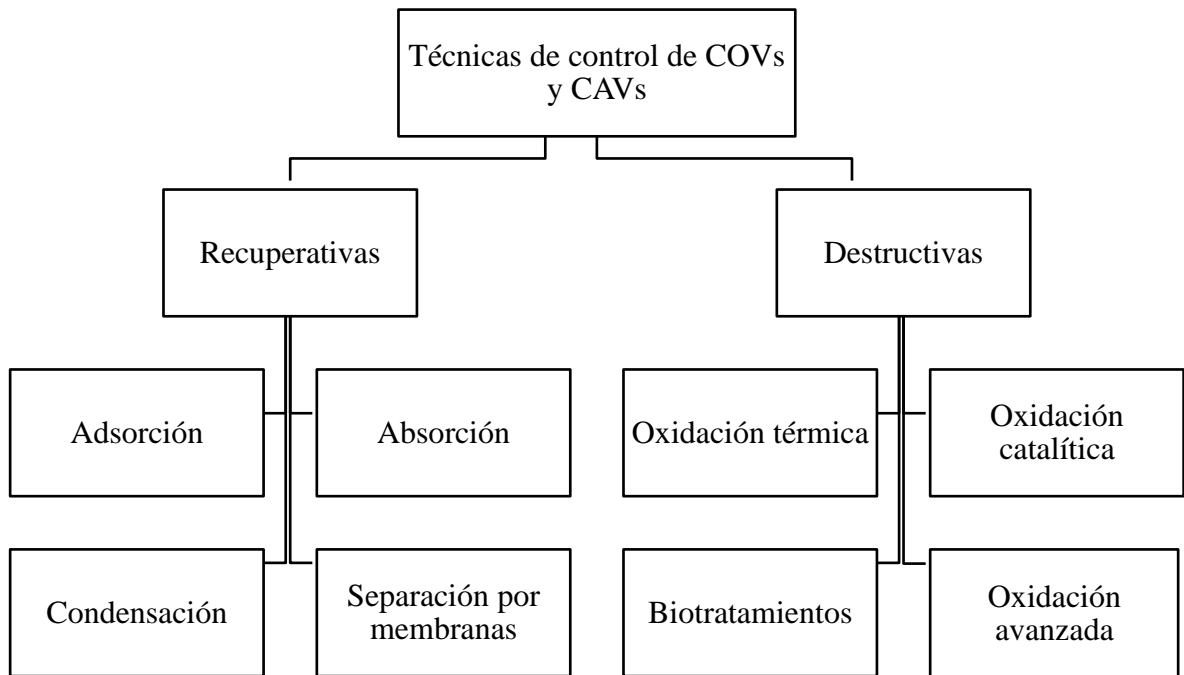


Figura 1 Técnicas de control COVs y CAVs (Khan y Ghoshal, 2000; Shekher et al., 2014).

### 3.3.1 Técnicas recuperativas

- Adsorción

En la adsorción el contaminante o compuesto se hace pasar a través de un material sólido reteniendo sus moléculas en su superficie. Comúnmente se hace uso de materiales porosos como carbones activados o zeolitas (naturales o modificadas) (Riquelme, 2014). La adsorción por CA es considerada dentro de las técnicas con mayor efectividad gracias a las propiedades hidrofóbicas del CA y a su elevada área superficial (Romero, 2013).

- Absorción

Se usa para remover COVs de corrientes gaseosas que tengan contacto directo con aire y un disolvente que generalmente es un agente oxidante (ácido o básico) dependiendo del

compuesto a eliminar. A través de este proceso el contaminante pasa a fase líquida dejando la corriente de aire libre de contaminación por COVs (Khan y Ghoshal, 2000).

- Condensación

Para este caso, el cambio de fase se produce por sobresaturación que se consigue por presurizar y/o enfriar la corriente de gas contaminante. Funciona de buena manera sobre compuestos con punto de ebullición sobre los 38°C y concentraciones de 5000 ppm aproximadamente. El método trae costos adicionales por utilización de gases inertes especiales, según la composición del contaminante, además de costos por el post-tratamiento del líquido obtenido en el proceso (Aguado et al., 2002; Shekher et al., 2014).

- Membrana

La separación por membrana usa compuestos poliméricos semipermeables para realizar la separación de los contaminantes de la corriente gaseosa. Se hace pasar la corriente contaminante con aire a presión a través de las membranas con la ayuda de una bomba de vacío. Los porcentajes de eliminación para esta técnica son muy altas, pero esto es efectivo solo a concentraciones muy bajas (Aguado et al., 2002).

### 3.3.2 Técnicas destructivas

- Oxidación térmica

Este proceso se lleva a cabo mediante la canalización de los COVs a una zona usualmente elevada donde posteriormente se queman en presencia de aire. La eficiencia de esta técnica pasa por la temperatura que puede alcanzar la llama, tiempo de combustión, poder de mezclado de componentes oxidativos y la cantidad de oxígeno en favor de la formación de radicales libres. Algunas de las desventajas que tiene la oxidación térmica es la producción de subproductos químicos no deseados como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, además de otros tipos como ruido, humo y radiación térmica entre otros (Evans, 2000). Los niveles de eficiencia que se pueden lograr son de hasta un 99% de remoción de contaminantes que se contraponen a su gran demanda de energía en el proceso oxidativo (Aguado et al., 2002).

- Oxidación catalítica

La oxidación catalítica es similar al proceso oxidativo térmico, variando en la temperatura de trabajo. Éstas en operación van de 320°C a 430°C antes de entrar en contacto con el catalizador y de 540°C a 675°C para los gases de escape (Moretti, 2002). El hecho de trabajar a temperaturas más bajas que en la oxidación térmica hace que este método sea económicamente más atractivo, además de no generar óxidos de nitrógeno como subproductos de la oxidación en temperaturas óptimas (Blasin-Aubé, 2002).

- Biotratamientos

Los biotratamientos se han mejorado y han expandido su aplicación a un mayor rango de compuestos contaminantes, entre los que se destacan los COVs y CAVs. Los biotratamientos en general se llevan a cabo bajo el mismo principio de los biorreactores. Estos tienen una disposición típica de sistemas de empaquetado para tratar los gases residuales por interacción microbiana. La eficiencia con el tiempo ha variado según la configuración que los sistemas adopten para la eliminación de compuestos, estas pueden ser: Biofiltro, Biodepuradores y Reactores Biológicos de Membrana (RBM) (Shekher et al., 2014).

La Tabla 2 muestra un resumen de las técnicas de acuerdo a sus condiciones de operación y eficiencia en la remoción de contaminantes.

Tabla 2 Cuadro resumen técnicas de eliminación de COVs y CAVs (Aguado et al., 2002).

<b>Técnica</b>	<b>Concentración aplicable (ppm)</b>	<b>Capacidad de tratamiento (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Eliminación (%)</b>
Oxidación térmica	100-2000	1700-850000	700-1000	95-99
Oxidación catalítica	100-2000	1700-17000	350-500	90-98
Biotratamientos	<5000	<23800	10-40	60-95
Condensación	5000-10000	170-34000	Ambiente	70-85
Absorción	500-5000	3400-100000	Ambiente	90-98
Carbón activo	20-5000	170-10200	<55	80-90
Zeolitas	20-5000	170-10200	Ambiente	90-96
Membranas	Muy bajas	340-2550	Ambiente	90-99

### 3.4 Oxidación avanzada

Según investigaciones, los procesos de oxidación han demostrado ser efectivos en la eliminación de compuestos orgánicos y emisiones contaminantes varias. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son parte de este grupo de métodos de eliminación y a diferencia de los ya mencionados las condiciones de operación son principalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Aunque hay una gran variedad de POAs, todos se basan en la producción de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ). La formación de radicales mediante esta técnica es bastante versátil ya que se puede lograr por más de un principio (Andreozzi et al.; 1999). Dentro de las metodologías para obtener  $\cdot\text{OH}$  es imperativo el uso de agentes oxidantes y catalizador (Munter, 2001).

La presencia de  $\cdot\text{OH}$  en POAs incrementa en gran parte la velocidad de oxidación (Domènech, 2001) y son altamente reactivos frente a la mayoría de moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas (Grela et al, 2001). El  $\cdot\text{OH}$  es la segunda especie más reactiva junto a los átomos de flúor, atacan la mayor parte de los contaminantes orgánicos con constantes de velocidad  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápidas que el ozono (Cheng et al, 2016). La Tabla 3 muestra la diferencia entre potenciales de oxidación de algunas especies de reactivos incluyendo al radical hidroxilo (Domènech, 2001).

Recientemente se han estudiado variaciones en la aplicabilidad de los POAs. Una de estas variaciones es la interacción con CA para la descomposición de peróxido de hidrógeno en vías de formación de radicales hidroxilos (Gomez et al., 1994).

Tabla 3 Comparación de potenciales de oxidación diferentes especies químicas (Domènech, 2001).

<b>Especie</b>	<b>Potencial de oxidación (V, 25°C)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70

### 3.5 Peróxido de hidrógeno y su descomposición con carbones activados

El peróxido es un líquido incoloro a temperatura ambiente, se encuentra de forma diluida del 3 al 10% si es para uso doméstico y sobre 10% para uso industrial. Su aplicación es muy variada en el ámbito comercial en productos desinfectantes y desodorantes, en industrias como la textil y del papel como agente blanqueador, reactivo en la producción de espuma de caucho y como agente oxidante en tratamiento de aguas residuales y otros contaminantes. El peróxido es un compuesto inestable y es capaz de descomponerse fácilmente en oxígeno y agua con la liberación de calor, provocando, muchas veces descomposición espontánea. La descomposición selectiva de peróxido de hidrógeno en la formación de radicales hidroxilos es importante para los POAs (Ribeiro et al., 2013).

Estudios han revelado que materiales de carácter poroso como CA pueden funcionar como catalizadores en favor de la descomposición del peróxido de hidrógeno (Ribeiro et al., 2013). Los usos que se les da a los CA son mayormente influenciados por las características químicas de su superficie, tales como la presencia de heteroátomos de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno que entregan propiedades básicas, ácidas u óxido reductoras (Briceño et al., 2007). Investigaciones previas han explicado la importancia que tiene la estructura de la

superficie del carbón en la descomposición del peróxido. Hay quienes proponen que la superficie del CA es un mediador de electrones que incentivan la formación de  $\cdot\text{OH}$  (Anfruns et al., 2014). La presencia de oxígeno en la superficie del CA muestra propiedades básicas y se ha demostrado que esta condición favorece la descomposición y la formación de  $\cdot\text{OH}$  (Rey et al., 2008).

### 3.6 Optimización en procesos de diseño experimental

Comúnmente, la optimización en química analítica se ha realizado mediante el control de influencia de un factor a la vez en una respuesta experimental. Esta técnica es conocida como *one-variable-at-a-time* o una “variable a la vez” basada en la búsqueda de valores óptimos en algún tipo de respuesta variando un solo parámetro mientras el subconjunto restante permanece en estado constante. Una de las desventajas es que no incluye los efectos de interacción entre las variables estudiadas dando como consecuencia la descripción incompleta de la respuesta. Otra desventaja de la optimización de un factor es el aumento en el número de experimentos necesarios para llevar a cabo la investigación, lo que conduce a un incremento de tiempo y gastos, así como un aumento en el consumo de reactivos y materiales. Con el fin de superar este problema, la optimización de los procedimientos analíticos y experimentales se ha llevado a cabo mediante el uso de técnicas estadísticas multivariantes. Entre las técnicas multivariantes más relevantes utilizadas está la metodología de superficie de respuesta (MSR) (Bezerra et al., 2008).

### 3.7 Método de superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta (MSR) fue desarrollada por Box y colaboradores en los años 50 (Bezerra et al., 2008). La MSR es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para el modelamiento y análisis del comportamiento de una variable que se puede ver influenciada por un conjunto de otras (Myers y Montgomery, 2009). Esta dependencia se puede representar de forma analítica mediante la siguiente relación:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) + \varepsilon$$

Donde  $y$  es la variable respuesta,  $f$  es la función de la respuesta,  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$  son las  $k$  variables endógenas o dependientes que definen a la función de respuesta. Por último  $\varepsilon$  es

el ruido o error observado en la respuesta  $y$ . Se obtiene la respuesta esperada, es decir  $E(y) = \eta$ , en función de  $k$  variables independientes como sigue:

$$\eta = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$$

Generalmente en las aplicaciones de MSR se desconoce la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes. Para realizar un primer acercamiento a una relación real entre estas, se debe realizar una aproximación apropiada. Se usan regularmente polinomios de primer orden cuando la respuesta se puede describir de buena forma por una región lineal (Myers y Montgomery, 2009). El modelo de representación se expresa como:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon$$

Donde  $\beta_0$  es el término constante,  $\beta_i$  son los  $i$  coeficientes de los parámetros lineales,  $x_i$  son las variables independientes y  $\varepsilon$  el error asociado a perturbaciones o ruidos que pueden tener origen experimental (Bezerra et al., 2008).

Si la respuesta de aproximación no se puede expresar como de carácter lineal se utiliza un polinomio de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon$$

Donde  $\beta_{ij}$  representa los coeficientes de los parámetros de interacción entre variables y  $\beta_{ii}$  los coeficientes de los parámetros cuadráticos (Bezerra et al., 2008).

Los modelos polinomiales no representan necesariamente una aproximación razonable de la relación funcional real sobre todo en el dominio de las variables independientes, pero funcionan satisfactoriamente en regiones acotadas de éstas. Para la estimación de los parámetros del modelo de aproximación se hace uso del método de mínimos cuadrados

ordinarios. El análisis de la superficie de respuesta se debe hacer sobre la superficie ajustada y será equivalente al análisis del sistema real siempre y cuando la aproximación efectuada sea representativa de la respuesta real. Cabe señalar que la MSR no tiene por objetivo conseguir un mayor entendimiento del mecanismo físico del sistema estudiado, aunque indirectamente se puede alcanzar dicho conocimiento (Montgomery, 2001).

### 3.8 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos (DoE por sus siglas en inglés) es una estrategia para la planificación que permite determinar de forma eficiente y económica, según el caso, los objetivos más relevantes del plan de desarrollo de un proceso. Un experimento realizado de manera apropiada permite analizar el sistema estudiado desde un punto de vista estadístico y darle interpretación de resultados (Napolitano, 2010).

Un experimento diseñado es una prueba, o serie de ellas, en las cuales se tiene el control sobre el cambio de los niveles de variables en la entrada de un sistema, para encontrar una forma de explicar e identificar los cambios en el flujo de salida (Montgomery, 2001).

Una forma de visualizar el proceso de experimentación mediante esta técnica se esquematiza en la Figura 2 (Montgomery, 2001).

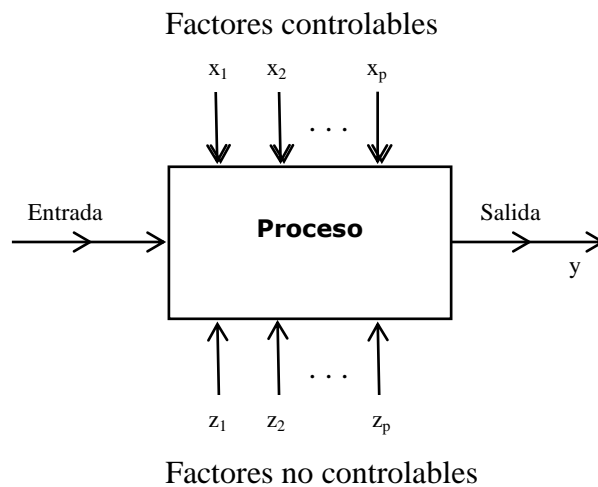


Figura 2 Modelo general de un proceso o sistema experimental.

Uno de los principales objetivos del DoE es la mejora de procesos, el cual puede lograrse como apoyo para la MSR en la búsqueda de las condiciones de operación óptimas del sistema estudiado (Napolitano, 2010). Se establecen, a continuación, otros de los objetivos que se esperan de un DoE (Anderson, 2005; Triefenbach, 2008; Gutiérrez y De la Vara, 2008):

- Proyección o detección de factores

Inicialmente se caracteriza el proceso a estudiar para conocer el comportamiento de este. Por esto es necesario detectar cuáles son los factores controlables y los no controlables en el sistema, determinando a su vez los más influyentes en sus cambios al pasar por distintos niveles. Al tener claros los aportes de cada variable dentro del proceso, se transforman en información relevante desde el punto de vista observable para posteriores experimentos y estadísticamente para análisis de la respuesta.

- Optimización

Luego de la detección de aquellos factores que pueden influir significativamente dentro del proceso se recurre a la optimización de estos. Esta etapa tiene como objetivo identificar la mejor combinación de las variables identificadas por el experimentador en favor de encontrar la mejor respuesta. La MSR es utilizada para encontrar estas combinaciones rumbo a un proceso con valores de respuesta mejorado u optimizado.

- Prueba de robustez o sensibilidad

Posterior a encontrar la combinación óptima del proceso, se puede determinar la robustez de la respuesta o la sensibilidad del proceso. Esto se refiere a qué comportamiento tiene el proceso en estudio ante cambios o ruidos en los factores no controlables. En esta prueba se espera que el ruido mencionado no afecte al sistema aunque este no se controle.

#### Clasificación y selección de DoEs

Existen diversas formas de diseños experimentales. Esto hace necesario establecer formas para poder elegir entre cada uno. A continuación se muestran algunos de los aspectos que influyen en la selección de diseños de experimentos (Gutiérrez y De la Vara, 2008):

- Objetivo del experimento

- Número de factores involucrados
- Niveles de cada factor
- Relación factor-respuesta
- Costo, precisión y tiempo del experimento

La Tabla 4 muestra la clasificación de los diseños según el objetivo buscado (Gutiérrez y De la Vara 2008).

Tabla 4 Clasificación de Diseños experimentales según su objetivo (Gutiérrez y De la Vara 2008).

<b>Objetivo</b>	<b>Diseño</b>
Comparación de dos o más tratamientos	Diseño completamente al azar
	Diseño de bloques completos al azar
	Diseño de cuadros latinos y grecolatinos
Estudio de efecto de varios factores sobre respuestas	Diseños factoriales $2^k$
	Diseños factoriales $3^k$
	Diseños factoriales $2^{k-p}$
Determinación del óptimo en la operación del proceso	Diseños factoriales de $2^k$ y $2^{k-p}$
	Diseño para el modelo de primer orden
	Diseño de Plakett-Bumman
Determinación del óptimo en la operación del proceso	Diseño simplex
	Diseño de composición central
	Diseño para el modelo de segundo orden
Determinación del óptimo en la operación del proceso	Diseño Box-Behnken
	Diseños factoriales $3^k$ y $3^{k-p}$

Además de decidir cuales pruebas o tratamiento se deben realizar, se debe establecer la cantidad de repeticiones de cada experimento que se aplicarán de manera de maximizar la información obtenida por estos y minimizando el costo de ejecutarlos (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

### 3.1 Factores y variables respuesta

Para tener una idea del comportamiento que tendrá la descomposición del peróxido de hidrógeno por la acción del carbón activado se estudian variables exógenas del sistema experimental y aquellas variables endógenas que podrían influir en ellas.

Como se menciona anteriormente se registra el volumen de oxígeno generado en cada ensayo y la diferencia de concentración de  $H_2O_2$  al inicio y al fin de cada uno. Ambas medidas se transforman en las 2 variables respuesta que son: Moles de oxígeno generado por el sistema y moles de  $H_2O_2$  consumido por el mismo ( $Y_1$  y  $Y_2$  respectivamente).

La generación de radicales se estimará con el uso del modelo para  $Y_1$  por la siguiente relación (Ribeiro et al., 2013).

$$\eta_{\cdot OH} = \eta_{O_2} - \eta_{O_2, MeOH}$$

Donde

- $\eta_{\cdot OH}$  : Moles de radicales hidroxilos generados
- $\eta_{O_2}$  : Moles de oxígeno generados sin presencia de MeOH
- $\eta_{O_2, MeOH}$  : Moles de oxígeno generados con presencia de MeOH

Para conocer el rendimiento del sistema con respecto a la generación de radicales hidroxilos versus la descomposición del peróxido de hidrógeno se utilizará información de ambos modelos como sigue (Ribeiro et al., 2013).

$$Y\%_{OH^*} = \frac{\eta_{\cdot OH}}{\eta_{H_2O_2, MeOH}} \times 100$$

Donde

- $Y\%_{OH^*}$  : Rendimiento en la formación de  $\cdot OH$  por la descomposición del  $H_2O_2$
- $\eta_{OH^*}$  : Moles de radicales hidroxilos generados
- $\eta_{H_2O_2, MeOH}$  : Moles de  $H_2O_2$  consumidos con presencia de MeOH

Las variables independientes utilizadas para ambas respuestas son: Temperatura, pH, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de carbón activado, atrapador (MeOH) y tipo de carbón utilizado.

En la Tabla 6 se muestra un resumen de las variables cuantitativas del tipo continuas discretizadas.

Las variables continuas discretizadas fueron codificadas de acuerdo a cada nivel. La codificación es importante ya que permite estudiar los distintos rangos de cada variable sin que los resultados se vean influenciados por sus magnitudes o unidades de medición. Esta nos entrega factores adimensionales y se utiliza la siguiente relación (Bezerra et al, 2008).

$$X = \frac{x - \frac{(x_{\max} - x_{\min})}{2}}{\frac{(x_{\max} - x_{\min})}{2}}$$

Donde X es la variable codificada, x es la variable natural y  $x_{\max}$  y  $x_{\min}$  son los valores máximos y mínimos que cada variable cuantitativa toman respectivamente. El detalle de sus niveles codificados se muestra en la Tabla 6.

Tabla 5 Variables cuantitativas codificadas.

Nombre	Variable	Niveles	
		Natural	Codificado
Temperatura (°C)	X <sub>1</sub>	20	-1
		30	0
		40	1
Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	X <sub>3</sub>	500	-1
		1000	0
		1500	1
Concentración de carbón activado (g/l)	X <sub>4</sub>	0,1	-1
		0,3	0
		0,5	1

Las variables cualitativas se codifican de forma que se representen por  $n$  variables binarias, donde  $n$  son los niveles que cada variable natural puede tomar (Tabla 7).

Tabla 6 Variables cualitativas codificadas.

Nombre	Variable	Niveles
pH	$X_{2acido}$	ácido
	$X_{2libre}$	libre
	$X_{2basico}$	básico
Atrapador	$X_{5pres}$	presencia de MeOH
	$X_{5aus}$	ausencia de MeOH
Tipo de carbón	$X_{6CC1}$	AT-410
	$X_{6CC2}$	FILTRASORB
	$X_{6CC3}$	SGL-830
	$X_{6CC4}$	AP-460
	$X_{6DS1}$	ULTRA
	$X_{6DS2}$	A1DS1
	$X_{6DS3}$	AIRPEL 10

### 3.2 D-Optimal

D-Optimal es una forma de diseño proporcionado por algoritmo de computador. Su utilización se ve requerida principalmente cuando existe interacción entre variables del tipo cuantitativas con variables cualitativas en el sistema (Placencia, 2014). Además, se reafirma cuando estos factores cualitativos poseen más de dos niveles de cambios posibles, puesto que impulsa al aumento del número de experimentos a ejecutar. Los métodos de diseño comunes se hacen ineficientes y se acrecienta la importancia de la reducción de ensayos (Triefenbach, 2008). En la Tabla 5 se muestra la comparación del número de experimentaciones requeridas según tipo de diseño (Triefenbach, 2008).

Tabla 7 Comparación número experimentos según tipo de diseño (Triefenbach, 2008).

<b>Factores</b>	<b>Factorial Completo</b> $2^k$	<b>Factorial Fraccionario</b> $2^{k-p}$ con $p=1$	<b>D-Optimal</b>
5	32	16	16
6	64	32	28
7	128	64	35
8	256	64	43
9	512	128	52

Existen diversos criterios para el diseño D-Optimal, aunque cada uno lleva a un mismo fin que es maximizar el determinante  $|X'X|$  de la matriz de información  $(X'X)$  (Triefenbach, 2008). Los criterios se nombran a continuación:

- D-Optimalidad (Determinante).
- A-Optimalidad (Traza).
- V-Optimalidad (Varianza Promedio de Predicción).
- G-Optimalidad (Varianza Máxima de Predicción).
- G-Eficiencia.

Para más información de los criterios mencionados consultar “Design of Experiments: The D-Optimal Approach and Its Implementation As a Computer Algorithm” por Fabian Triefenbach, 2008.

## 4 METODOLOGÍA.

### 4.1 Herramienta computacional

Para el diseño experimental D-Optimal y ajuste de los modelos de segundo orden por MSR se hizo uso del software MODDE 11 PRO versión demo (Umetrics Inc, San Jose, California, USA). Se utiliza el mismo programa para la validación estadística de los modelos ajustados.

Por otro lado se usó el paquete complemento Solver de Excel para optimizar los modelos ajustados.

### 4.2 Análisis estadístico

Una vez validadas la significancia y adecuación de los modelos de segundo orden se determinaron aquellas variables que son significativas y que aportan información desde el punto de vista estadístico, a través de pruebas de hipótesis individuales proveídas por el software MODDE 11 PRO versión demo (Umetrics Inc, San Jose, California, USA).

#### 4.2.1 Hipótesis en análisis de regresión

En problemas de regresión lineal es necesario tener en cuenta algunos supuestos para probar la adecuación y validación de los modelos para sus posteriores usos en predicción de nuevas respuestas o bien en el estudio de las variables que son influyentes en estas.

La adecuación del modelo requiere que los errores o residuos estén normal e independientemente distribuidos además de tener una varianza constante, es decir,  $\varepsilon \sim NID(0, \sigma^2)$  (Myers et al, 2016).

- Normalidad de residuos

El supuesto de normalidad se prueba mediante el test de Kolmogorov-Smirnov provisto por el software Gnumeric 1.10.16 en su paquete estadístico. La hipótesis a probar es la siguiente:

$H_0$ : Los errores se distribuyen normal

$H_1$ : Los errores no se distribuyen normal

Donde los criterios de decisión son:

$p\text{-value} < \alpha$  : Los errores no se distribuyen normalmente

$p\text{-value} > \alpha$  : Los errores están normalmente distribuidos

- Independencia de residuos

La independencia de los residuos se prueba mediante análisis gráfico provisto por MODDE 11 Pro versión demo.

- Homogeneidad de varianza en residuos

Para probar la varianza constante en los residuos u homogeneidad de varianza, se utiliza el test de Levene provisto por el paquete para Excel Real Statistics Resource Pack (Zaiontz, 2015). La hipótesis es la siguiente (Correa et al 2006).

$H_0$ : La varianza de los residuos es constante

$H_1$ : La varianza de los residuos no es constante

Su estadístico de prueba es:

$$W = \frac{(N - k) \sum_{i=1}^k n_i (\bar{Z}_i - \bar{Z}_{..})^2}{(k - 1) \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Z_{ij} - \bar{Z}_i)^2}$$

Donde

$W$  : Estadístico de prueba

$k$  : Números de grupos muestreados

$N$  : Número total de casos en los grupos muestreados

$n_i$  : Número de casos en el grupo  $i$

$Z_{ij}$  :  $|X_{ij} - \bar{X}_i|$  donde  $\bar{X}_i$  es la media del  $i$ -ésimo grupo

$\bar{Z}_{..}$  : Media global de  $Z_{ij}$

$\bar{Z}_i$  : Media del  $i$ -ésimo grupo de los  $Z_{ij}$

La decisión viene dada por

p-value  $< \alpha$  : Varianza constante

p-value  $> \alpha$  : No existe evidencia para afirmar que la varianza es constante

#### 4.2.2 Análisis de varianza

- Significancia del modelo

Mediante la prueba F de Fisher se pudo establecer si en el modelo existe al menos una variable que tenga un aporte significativo, es decir que su respectivo coeficiente es distinto de cero (Zuorro et al, 2013). El test de bondad de ajuste que se desea probar es el siguiente:

$H_0$ : Todos los coeficientes son iguales a cero

$H_1$ : Existe al menos un coeficiente distinto de cero

Estadístico de prueba se calcula de la siguiente forma

$$F = \frac{CM_R}{CM_E}$$

Aquí  $CM_R$  y  $CM_E$  son cuadrados medios de regresión y error respectivamente.

Los criterios de decisión son:

p-value<sub>(regresión)</sub>  $< \alpha$  : el modelo es significativo o existe algún coeficiente distinto de cero

p-value<sub>(regresión)</sub>  $> \alpha$  : el modelo no es significativo

- Falta de ajuste

El test de falta de ajuste ayuda a analizar si el orden del modelo es adecuado para ajustar los datos (Zuorro et al, 2013; Dos Santos, 2016) y este se muestra a continuación.

$H_0$ : Modelo se ajusta adecuadamente a los datos

$H_1$ : Modelo no se ajusta a los datos

En este caso el estadístico se calcula como

$$F^* = \frac{CM_{FdA}}{CM_{EP}}$$

En la relación  $CM_{Fda}$  y  $CM_{EP}$  son cuadrados medios por falta de ajuste y error puro respectivamente.

Los criterios de decisión son los que se muestran a continuación acorde a los resultados entregados en la tabla ANOVA para cada modelo:

$p\text{-value}_{(\text{falta de ajuste})} < \alpha$  : el modelo no ajusta los datos

$p\text{-value}_{(\text{falta de ajuste})} > \alpha$  : no existe evidencia de que el modelo no ajuste los datos

- Hipótesis individuales para coeficientes

Para saber cuáles fueron aquellas variables que influyeron significativamente en las respuestas se realizaron las pruebas individuales (Zuorro et al, 2013). La prueba para coeficientes individuales es la que se presenta a continuación.

$$H_0: \beta_i = 0$$

$$H_1: \beta_i \neq 0 \text{ con } i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Siendo  $n$  la cantidad de variables que contenga cada modelo. El estadístico de prueba es el que se muestra

$$t = \frac{(\hat{\beta}_i - \beta_0)\sqrt{k-2}}{\sqrt{\frac{SSE_i}{\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2}}}$$

Donde

$\hat{\beta}_i$  : Coeficiente estimado

$\beta_0$  : Coeficiente constante

$k$  : Numero de observaciones

$SSE_i$  : Error estándar del coeficiente  $i$

$x_i$  : Valor que toma variable  $x$  en la observación  $i$

$\bar{x}$  : Valor promedio de la variable  $x$

Los criterios de decisión son:

p-value  $< \alpha$  : la variable  $i$  es significativa, con  $i = 1,2,3,\dots, n$

p-value  $> \alpha$  : La variable  $i$  no es significativa, con  $i = 1,2,3,\dots, n$

#### 4.2.3 Comparación de los valores predichos por el modelo con valores experimentales.

Se compararon los valores que cada modelo pudo predecir con valores experimentales fuera del diseño. A través del paquete de optimización Solver de Excel se obtuvo la instancia óptima para ambos modelos mediante la elaboración de un programa no lineal, entregando los niveles óptimos de cada variable predictora. Para obtener los valores respuesta experimentales se replicaron las condiciones de operación óptimas en ensayos independientes de laboratorio.

#### 4.3 Materiales

Para la experimentación se utilizó peróxido de hidrógeno provisto por MERCK como agente oxidante al 30%. Además como catalizadores y focos de estudio se usaron 7 tipos de carbones activados comerciales: 4 CAs de la compañía estadounidense Calgon Carbon tipo AT 410 (CC1), FILTRASORB (CC2), SGL-830 (CC3), y AP460 (CC4), además de 3 CAs de la empresa DESOTEC tipo AIRPEL ULTRA (DS1), AIRPEL 1DS1 (DS2) y AIRPEL 10 (DS3). Las propiedades físicas y químicas de cada CA se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8 Características físicas y químicas de los CAs.

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Contenido de cenizas (%)</b>	<b>pH<sub>pzc</sub></b>	<b>Sitios básicos (µeq/g)</b>	<b>Sitios ácidos (µeq/g)</b>
CC1	931	0.42	8.10	7.05	399	360
CC2	783	0.40	6.98	8.85	499	333
CC3	838	0.40	8.46	9.40	469	254
CC4	1021	0.50	8.70	10.19	896	257
DS1	1032	0.50	15.09	9.79	1223	257
DS2	789	0.40	10.89	10.6	705	205
DS3	882	0.40	8.00	10.42	465	77

Para la realización de cada ensayo se requiere de agua desionizada obtenida con el sistema EASY pure® RF II, ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH) y metanol (MeOH), todos provistos por MERCK.

#### 4.4 Preparación de materiales experimentales

- Preparación de carbones

Los 7 tipos de carbones fueron molidos y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula de 0,300-0,425 mm, luego se lavaron con agua desionizada con la finalidad de quitar excesos de carbón polvo en la superficie de las partículas. A continuación se secaron a una temperatura de 105°C por 24 h. Finalmente se almacenaron las muestras de carbón en un desecador para evitar el contacto de estas con humedad ambiental y agentes orgánicos.

- Preparación de la solución

Se prepararon soluciones partiendo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en 500 ml de agua desionizada a concentraciones de 500, 1000 y 1500 mg/l.

- Ajuste de pH de solución

El nivel de pH en el medio tiene un efecto considerable en la actividad catalítica para la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sin embargo, el incremento o disminución en la tasa de descomposición del peróxido de hidrógeno, depende también de las propiedades químicas de la superficie del CA (Bach y Semiat, 2011).

Se trabajó en tres niveles de pH considerando nivel 3 para medio ácido, 11 en medio básico, y el pH por defecto de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (al que se denominó libre). El ajuste de pH se realiza con una solución de 0,1 M de hidróxido de sodio (NaOH) para obtener una solución básica (11) y 0,1 M de solución de ácido clorhídrico (HCl) para alcanzar una solución ácida (3). Para el nivel libre se trabaja con el pH de la solución por defecto.

- Atrapador: MeOH en la solución

Por cada 500 ml de solución y dependiendo de cada experimento se añadieron 12.64 ml de MeOH al 99% lo que entrega una concentración de 20 g/l. El MeOH es considerado un atrapador de radicales hidroxilos y permite detectar la variación de la producción de estos

mediante la diferencia que se observen en presencia y ausencia de MeOH (Ribeiro et al., 2013).

#### 4.5 Procedimiento experimental

Cada muestra se preparó con 50 ml de solución de peróxido de hidrógeno en un matraz Erlenmeyer junto a la masa de CA seleccionado, se selló y colocó la muestra en un agitador a 60 rpm a temperatura dada por un tiempo de 40 minutos. Al inicio de cada ensayo se midió la concentración inicial de  $H_2O_2$  y volumen inicial de oxígeno en la muestra.

Al terminar cada experimento se registró el volumen final de oxígeno generado. Posteriormente a eso se separó la parte líquida del carbón activado y se analizó la concentración final de peróxido de hidrógeno remanente en la solución.

En la Figura 3 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado.

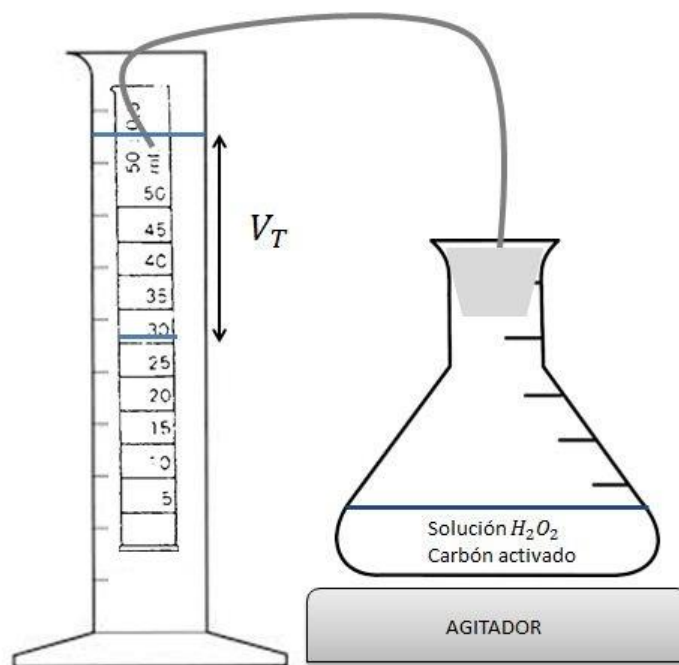


Figura 3 Sistema experimental

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diseño de experimentos se realizó con enfoque D-Optimal. La MSR se utilizó para explicar el comportamiento de dos variables dependientes, moles de oxígeno generado y moles de  $H_2O_2$  consumido. El DoE se realiza con 3 puntos centrales lo que permite comprobar la solidez del diseño creado por D-Optimal, además de estimar el error del modelo y verificar la adecuación de este. El conjunto de experimentos posibles contiene una combinación de 1134 ensayos. DoE D-Optimal entrega 74 experimentos con 3 puntos centrales, dando un total de 77 experiencias de laboratorio a realizar para un adecuado ajuste de modelos cuadráticos para ambas variables respuestas. La Tabla 9 muestra un resumen obtenido en base al D-Optimal. Los experimentos seleccionados por el DoE se muestran en el Anexo I.

Tabla 9 Resumen DoE D-Optimal.

<b>Resumen de diseño</b>	
<b>Objetivo</b>	<b>Optimización MSR</b>
Orden del modelo	Cuadrático
<b>Diseño</b>	<b>D-Optimal</b>
Corridas en el diseño	74
Puntos centrales	3
N = Corridas actuales	77
Máximo corridas	2048
<b>Conjunto candidato</b>	
Corridas totales	1134

### 5.1 Análisis y validación de los modelos

Los ajustes corresponden a modelos de segundo orden como se muestra en la relación siguiente para  $Y_1$ : Moles de oxígeno generado (MOG) y  $Y_2$ : Moles de  $H_2O_2$  consumidos (MPC).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{16} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{16} \sum_{j=1, i < j}^{16} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{16} \beta_{ii} X_i^2$$

#### 5.1.1 Análisis del modelo MOG

- Análisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 10, se presentan los resultados del análisis de varianza para el modelo de MOG.

Tabla 10 ANOVA: Moles de oxígeno generado

	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Cuadrados medios</b>	<b>F-value</b>	<b>p-value</b>
Regresión	65	22,6947	0,3491	18,6507	<0,00001
Residual	11	0,2059	0,0187		
Falta de ajuste	9	0,1573	0,0175	0,7183	0,7030
Error puro	2	0,0487	0,0243		
Totales	76	22,9006	0,3013		
$R^2 = 0,991$		$R^2 \text{ adj.} = 0,938$		$\alpha = 0,05$	

Para el modelo de MOG se obtiene un coeficiente de determinación ajustado o  $R^2$  adj. de 0,938 lo que indica que el modelo es capaz de explicar la variabilidad de la respuesta en un 93,8%. Esta medida es usada, en general, por sobre el coeficiente  $R^2$  ya que este último puede entregar valores de buena confiabilidad de un modelo incluso añadiendo términos que no aporten información (Gutiérrez y De la Vara, 2008; Rodríguez, 2005). Sin embargo se puede mencionar que el coeficiente de determinación alcanza un valor de 0,991 para este ajuste.

Para el modelo MOG se tiene que es significativo de acuerdo a los valores entregados por la regresión con un  $p\text{-value}_{(\text{regresión})} < 0,05$ , que es el valor de significancia para el ajuste. Por lo tanto, se tiene evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula en favor de  $H_1$ . Es decir, existe a lo menos una variable que es significativa dentro del modelo de la respuesta  $Y_1$ .

Por otra parte, de acuerdo al análisis de la Tabla 10, se observa que el valor de probabilidad por falta de ajuste es de 0,7183, mayor al valor de significancia de  $\alpha=0,05$ . Este resultado indica que no existe evidencia suficiente de que el modelo no ajuste adecuadamente a los datos.

- Hipótesis individuales

Acorde a lo anterior, el modelo puede ser ajustado satisfactoriamente por los datos. Sin embargo, es necesario realizar un análisis individual sobre las variables independientes para determinar cuáles de estas son las que realmente aportan información a la variación de la respuesta.

En la Tabla 11 se presentan las variables que son significativas para el modelo de MOG. El listado extendido de todos los test individuales se encuentra en el Anexo II.

Tabla 11 Coeficientes de regresión significativos para MOG

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
Constante	0,66835	2,62E-05
$X_1$	0,54584	1,52E-11
$X_3$	0,10725	0,00016
$X_4$	0,08820	0,00061
$X_{5\text{pres}}$	-0,04231	0,03235
$X_{5\text{aus}}$	0,04231	0,03235
$X_{6\text{CC3}}$	0,13175	0,01436

Se aprecia que las variables más significativas dentro del modelo son  $X_1$ ,  $X_3$  y  $X_4$  todas con valores de probabilidad menores a 0,001. Las siguen  $X_{5\text{pres}}$ ,  $X_{5\text{aus}}$  y  $X_{6\text{CC3}}$  que siendo menos

significativas que las anteriores alcanzan a cumplir con el criterio de decisión  $p\text{-value} < 0,05$ .

De 99 términos analizados en el modelo solo 6 de ellos fueron significativos y 93 resultaron no aportar información relevante, lo que refleja el poco peso que tienen los factores que corresponden a condiciones de operación y sus interacciones, además de la nula presencia de los tipos de CA en los efectos del MOG. Por lo tanto, la alta significancia del modelo ( $R^2$ ) puede responder al número de variables incluidas en él sin tener un real aporte. Para aminorar este contraste, entre la alta significancia del modelo y la baja significancia individual de las variables, se procede a un tamizado de éstas. El criterio utilizado es de eliminación o backward que sugiere el retiro progresivo de factores del modelo correspondientes a una variable o un set de estas que no tengan significancia dentro del ajuste, manteniendo los valores del análisis de varianza dentro de rangos que satisfagan sus supuestos. Los resultados del tamizado de factores y el modelo corregido se presentan en la Tabla 13.

- Análisis de varianza del modelo MOG corregido

En la Tabla 12 se muestra el resumen del análisis de varianza para el modelo corregido de MOG.

Tabla 12 ANOVA: Moles de oxígeno generado corregido

	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Cuadrados medios</b>	<b>F-value</b>	<b>p-value</b>
Regresión	20	22,3172	1,1159	107,1	0,0000
Residual	56	0,5835	0,0104		
Falta de ajuste	54	0,5348	0,0099	0,4071	0,9050
Error puro	2	0,0487	0,0243		
Totales	76	22,9006	0,3013		
$R^2 = 0,975$		$R^2 \text{ adj.} = 0,965$		$\alpha = 0,05$	

Para el ANOVA del modelo corregido se tiene que el coeficiente de determinación  $R^2$  pasó de 0,991 a 0,975, menor valor comparado al coeficiente del modelo original. Esto indica que un 97,5% de la variabilidad de la respuesta puede ser explicada por el modelo. Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente, la mejor medida que representa la significancia del modelo incluyendo a todas las variables de este es el coeficiente de determinación ajustado. En este caso el  $R^2$  adj. toma el valor de 0,965, mayor al valor del ANOVA del modelo original (0,938) y resulta que 96,5% de la variabilidad de los MOG es ajustada por el modelo y es 2,7% mejor que el que incluye el total de las variables. En el Anexo III se muestra el listado extendido de variables consideradas para el modelo de  $Y_1$  corregido.

Mediante la prueba F se tiene que el valor-p (0) es menor a la significancia del 5%, lo que indica que existe al menos una variable con pendiente distinta al nulo en el modelo corregido. Con respecto a la falta de ajuste se cumple satisfactoriamente el test ya que con  $p\text{-value}_{(\text{falta de ajuste})}$  de  $0,9 > 0,05$ , el modelo ajusta adecuadamente a los datos.

- Hipótesis individuales modelo corregido

Los coeficientes más significativos para el modelo MOG corregido por eliminación de variables se presentan en la Tabla 13.

De las condiciones de operación estudiadas, la temperatura ( $X_1$ ) resultó ser la más significativa y la que mayor aporte tiene en la generación de oxígeno, sugiriendo que a un aumento de temperatura los moles generados aumentan, seguida por la concentración de peróxido de hidrógeno ( $X_3$ ) y carbón activado ( $X_4$ ) con el mismo efecto en el modelo y con valores de probabilidad  $0, 2,61E-12$  y  $3,90E-10$  respectivamente. Por último la presencia de MeOH con valor-p igual a 0,00150 sigue siendo significativa y disminuyendo la cuantía de oxígeno generado cuando este nivel es elegido. Esto en concordancia con antecedentes proporcionados en la literatura por Ribeiro en 2013, donde al MeOH es un atrapador de radicales hidroxilos.

Para el pH, el nivel más significativo es el medio ácido dejando a los niveles libre y básico sin peso en el modelo. Para el pH ácido el coeficiente posee signo negativo indicando que no favorece la generación de oxígeno en el sistema.

Tabla 13 Coeficientes de regresión significativos para MOG corregido

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
Constante	0,76646	1,50E-25
X <sub>1</sub>	0,555855	0
X <sub>2acido</sub>	-0,0364828	0,03277
X <sub>3</sub>	0,113463	2,61E-12
X <sub>4</sub>	0,0941596	3,90E-10
X <sub>5pres</sub>	-0,0398946	0,00150
X <sub>5aus</sub>	0,0398946	0,00150
X <sub>6CC1</sub>	-0,063343	0,03646
X <sub>6DS2</sub>	-0,0704462	0,01961
X <sub>6CC3</sub>	0,150208	5,00E-06
X <sub>4</sub> *X <sub>4</sub>	-0,0947138	0,03491
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,0282735	0,04815
X <sub>1</sub> *X <sub>5pres</sub>	-0,0369235	0,00752
X <sub>1</sub> *X <sub>5aus</sub>	0,0369235	0,00752
X <sub>2acido</sub> *X <sub>3</sub>	-0,0513489	0,00598
X <sub>2basico</sub> *X <sub>3</sub>	0,0677957	0,00037
X <sub>2acido</sub> *X <sub>4</sub>	-0,0471592	0,00999
X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,0391484	0,00520

El carbón con mayor significancia para la respuesta es CC3 con p-value 5,00E-06, seguido de DS2 y CC1 con valor p de 0,01961 y 0,03646 correspondientemente. Siendo CC3 el que mayor generación de oxígeno propone al ser elegido en el modelo.

Entre las interacciones destacan la temperatura con la concentración de peróxido de hidrogeno en X<sub>1</sub>\*X<sub>3</sub> con baja significancia (0,04815), temperatura con atrapador (X<sub>1</sub>\*X<sub>5pres</sub>

y  $X_1 * X_{5aus}$ ), el nivel ácido de pH con las concentraciones de  $H_2O_2$  y CA en  $X_{2acido} * X_3$  y  $X_{2acido} * X_4$  y la interacción entre concentración de  $H_2O_2$  y CA en  $X_3 * X_4$ .

### 5.1.2 Validación de los supuestos del modelo MOG

- Análisis de normalidad de los residuos

En la Figura 4 se muestra el gráfico de probabilidad normal de los residuos estudentizados, considerando que los residuales pueden ser ajustados de buena manera a una línea recta se puede verificar normalidad en la distribución de residuos.

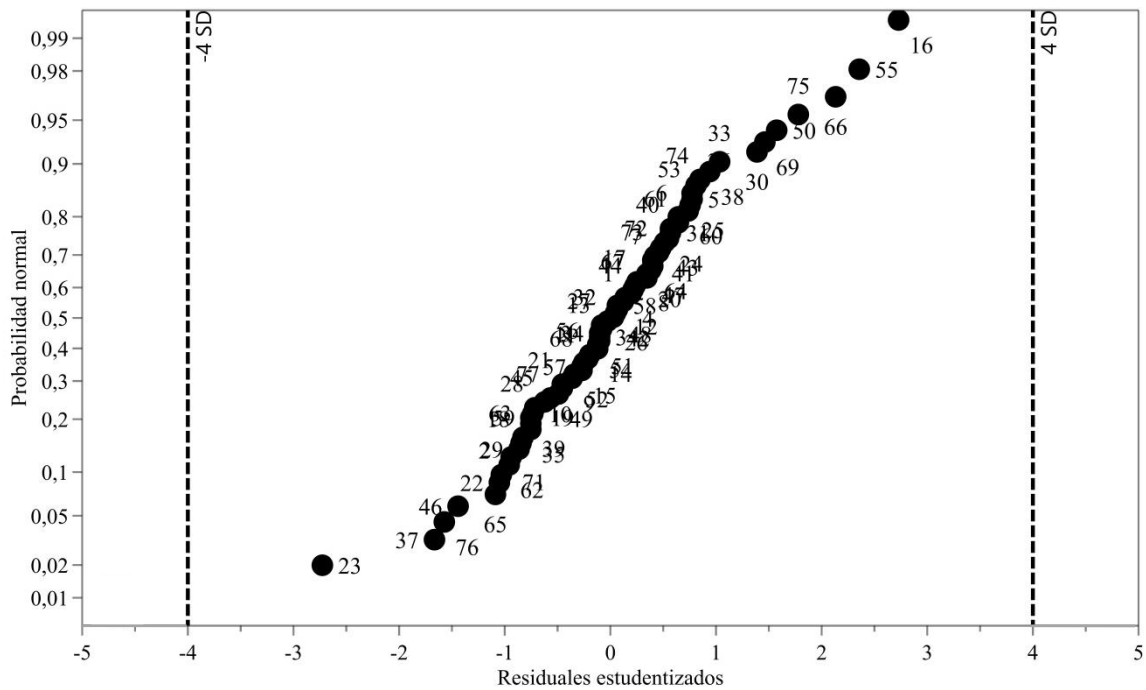


Figura 4 Probabilidad normal de los residuos para MOG

Para contrastar el resultado gráfico y ser concluyente se realizó la prueba de hipótesis de normalidad de Kolmogorov-Smirnov (K-S Test). La Tabla 14 muestra el cuadro resumen del test planteado.

Tabla 14 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov para MOG

Test Kolmogorov-Smirnov	
Significancia	0,05
p-value	0,1804
Estadístico	0,0852

Como el valor-p (0,1804) es mayor a alfa de 0,05, entonces se puede inferir con un nivel de significancia del 5% que no hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula, por lo tanto los residuos se distribuyen normalmente.

- Análisis de varianza constante (MOG)

Para analizar si la varianza en los residuos es constante se estudió la siguiente gráfica representada en la Figura 5, que tiene por ejes los valores predichos (abscisas) y residuos estudentizados (coordenadas). Se aprecia que los puntos no tienen una distribución marcada, estos evitan la forma de embudo y es más bien aleatoria, lo que sugiere que el supuesto de varianza constante se cumple por análisis gráfico.

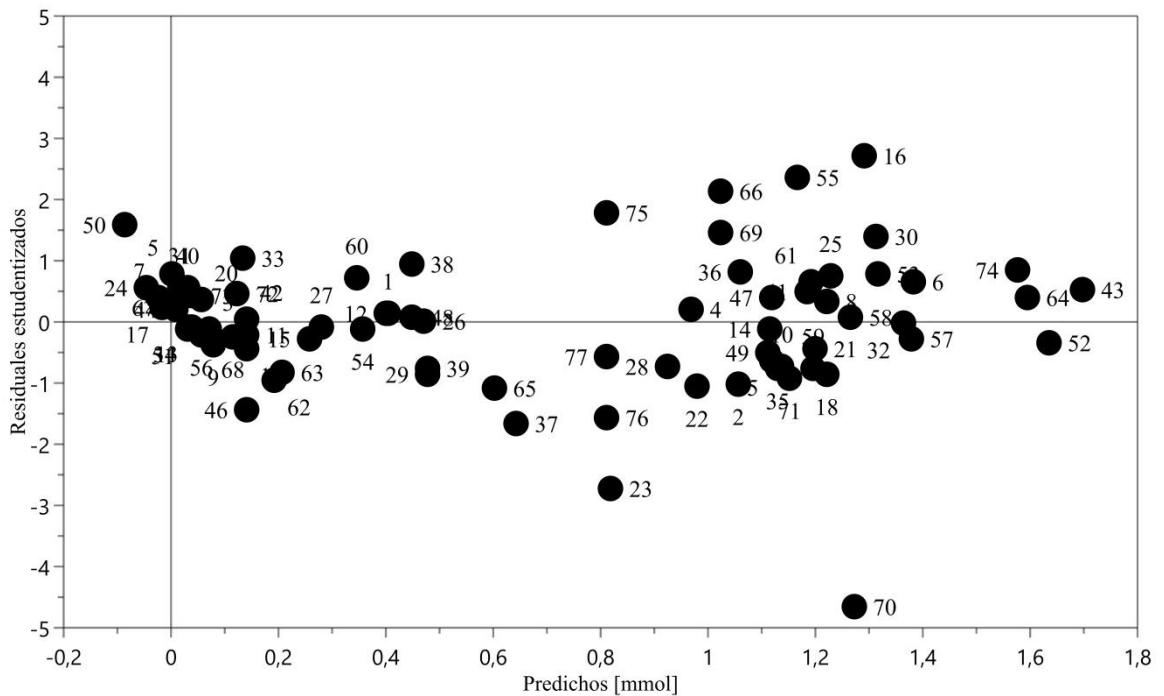


Figura 5 Homogeneidad de varianzas en los residuos para MOG.

Adicionalmente se efectuó el test de Levene para analizar homogeneidad de varianza, el cual se realizó con una significancia del 5%. El valor de probabilidad crítico para esta prueba fue de 0,9219, considerablemente mayor al nivel de significación de trabajo (0,05). Así, por lo tanto existe evidencia suficiente para no rechazar la hipótesis  $H_0$  y concluir que la varianza es constante en los residuales.

- Análisis de independencia de los residuos (MOG)

Se muestra en el gráfico (Figura 6) la prueba de independencia de los residuos que tiene al orden en que fueron efectuados los experimentos en el eje horizontal y a los residuos en el eje vertical. En la dispersión de puntos no se reconoce una tendencia y es de carácter más bien aleatoria. Por tanto con un análisis gráfico se cumple con la hipótesis de independencia en los residuos.

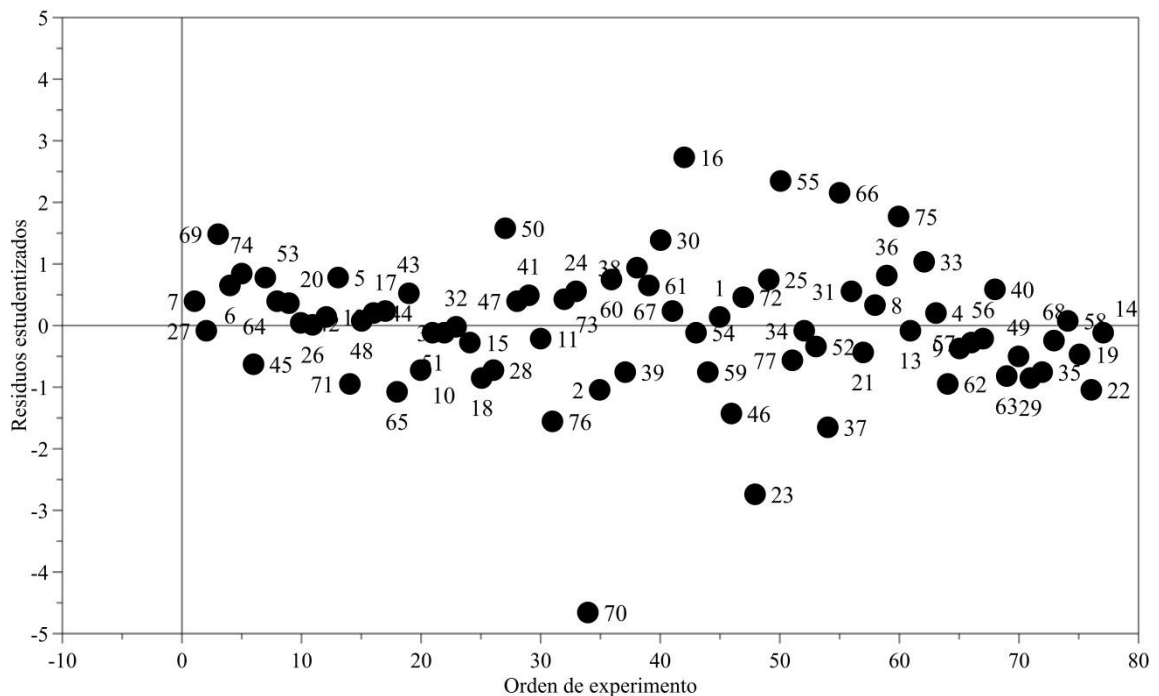


Figura 6 Independencia de los residuos para MOG.

Después de analizar los supuestos de normalidad, homogeneidad de varianza e independencia de los errores se comprueba la adecuación del modelo y validez de este.

### 5.1.3 Análisis del modelo MPC

- Análisis de varianza

Tabla 15 ANOVA: Moles de peróxido de hidrógeno consumidos

	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Cuadrados medios</b>	<b>F-value</b>	<b>p-value</b>
Regresión	65	30,3836	0,4674	38,4	0,0000
Residual	11	0,1339	0,0122		
Falta de ajuste	9	0,1333	0,0148	47,1670	0,0210
Error puro	2	0,0487	0,0243		
Totales	2	0,0006	0,0003		
$R^2 = 0,996$		$R^2 \text{ adj.} = 0,970$		$\alpha = 0,05$	

El coeficiente de determinación ajustado entregó un valor de 0,97. Es decir; que el modelo ajustado explica esta proporción de la variabilidad total de la respuesta.

La prueba de Fisher para la significancia del modelo muestra un valor de probabilidad igual o muy cercano a cero, menor a la significancia del modelo. Por tanto, se puede concluir que existe evidencia suficiente para afirmar que existe a lo menos una variable significativa dentro del modelo ajustado.

En cuanto a la falta de ajuste el valor p resultante fue de 0,021. Si se considera un nivel de significancia de 0,01 la prueba es significativa y el modelo resulta ajustarse satisfactoriamente a los datos.

- Hipótesis individuales

En la Tabla 16 se muestran las variables más significativas del modelo ajustado para MPC. Para este modelo las variables que resultaron tener más significancia en la respuesta dentro de las condiciones de operación son: temperatura, pH ácido y básico, concentración de  $H_2O_2$  y concentración de carbón activado ( $X_1$ ,  $X_{2acido}$ ,  $X_{2basico}$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ).

Tabla 16 Coeficientes de regresión significativos para MPC

Variable	Valor coeficiente	p-value
Constante	1,04632	3,79E-08
X <sub>1</sub>	0,12122	9,85E-06
X <sub>2acido</sub>	-0,16127	7,28E-06
X <sub>2basico</sub>	0,14259	3,57E-05
X <sub>3</sub>	0,39261	4,09E-11
X <sub>4</sub>	0,38463	3,67E-11
X <sub>6CC1</sub>	-0,33017	1,42E-06
X <sub>6DS2</sub>	-0,16063	0,00076
X <sub>6CC2</sub>	0,29551	4,89E-06
X <sub>6CC3</sub>	0,22367	7,60E-05
X <sub>4</sub> *X <sub>4</sub>	-0,19804	0,00699
X <sub>1</sub> *X <sub>2acido</sub>	-0,07222	0,02365
X <sub>2acido</sub> *X <sub>3</sub>	-0,06863	0,02905
X <sub>2basico</sub> *X <sub>3</sub>	0,06856	0,02206
X <sub>2acido</sub> *X <sub>6DS3</sub>	-0,13964	0,01455
X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,18308	3,00E-06
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC1</sub>	-0,22537	9,45E-05
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC3</sub>	0,15340	0,00115
X <sub>4</sub> *X <sub>6CC1</sub>	-0,07974	0,04590

La lista detallada de valores de probabilidad y coeficientes se presenta en el Anexo IV.

Por parte de los carbones activados los que tuvieron mayor significancia fueron CC1, CC2, CC3 y DS2 en X<sub>6CC1</sub>, X<sub>6CC2</sub>, X<sub>6CC3</sub> y X<sub>6DS2</sub>, respectivamente.

Dentro de las interacciones se destacan la de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y las variables carga de carbón activado y los carbones CC1 y CC3, todas con p-values<0,005.

Sin embargo se efectuó el contraste entre la calidad del ajuste del modelo, es decir un alto valor de R<sup>2</sup> (0,996), y una baja significancia individual del conjunto de variables que

representan el modelo MPC con solo 18 variables con valores de probabilidad de un universo de 99 términos independientes. Este contraste, como se dijo en el análisis del modelo anterior, puede estar dado por la inclusión de variables que no aportan información relevante al ajuste; sin embargo, aumentan de forma artificial el coeficiente de determinación. Para corregir esta diferencia estadística se procede a la eliminación de aquellas variables o conjunto de estas que muestren baja significancia, quitando uno a uno los términos sin reingreso ni sustitución posterior.

El resultado del procedimiento de eliminación resulta en un nuevo modelo para MPC corregido y sus resultados se muestran en la Tabla 17.

- Análisis de varianza del modelo MPC corregido

En la Tabla 17 se muestra el resumen para el análisis de varianza para el modelo tamizado y corregido de MPC. En este se aprecia que el coeficiente de determinación baja un 2% con respecto al modelo original (0,976) y el coeficiente ajustado por su parte lo hace en un 0,5% de 97 a 96,5.

Tabla 17 ANOVA: Moles de peróxido de hidrógeno consumidos corregido

	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Cuadrados medios</b>	<b>F-value</b>	<b>p-value</b>
Regresión	24	29,7921	1,2413	89,0	<b>0,0000</b>
Residual	52	0,7254	0,0140		
Falta de ajuste	50	0,7248	0,0145	46,1732	<b>0,0210</b>
Error puro	2	0,0006	0,0003		
Totales	76	30,5175	0,4015		
$R^2 = 0,976$		$R^2 \text{ adj.} = 0,9650$		$\alpha = 0,05$	

En relación a la prueba de significancia del modelo, esta sigue siendo satisfactoria con un valor-p muy cercano a cero.

La prueba de falta de ajuste permanece inalterable en cuanto al valor de probabilidad obtenido en el modelo original. Se considera un nivel de significancia de  $\alpha = 0,01$  (1%), de

acuerdo a esto la prueba de falta de ajuste es favorable y el modelo ajusta adecuadamente a los datos ( $0,021 > \alpha$ ).

- Hipótesis individuales modelo corregido

Mediante el proceso de eliminación de variables con nula o poca significancia del modelo se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 18.

De un total de 29 variables incluidas en el modelo corregido se obtuvieron 19 significativas. Entre las que mostraron mayor significancia se encuentran las que determinan las condiciones de operación como la concentración de peróxido en la solución ( $X_3$ ) y carga de carbón activado ( $X_4$ ), que son las que mayor aporte tienen en el consumo de  $H_2O_2$ , seguidas por el nivel básico de pH ( $X_{2\text{básico}}$ ) y la temperatura de operación ( $X_1$ ).

Los CA CC2 ( $X_{6CC2}$ ) y CC3 ( $X_{6CC2}$ ) son de alta significancia además de ser los que más peróxido consumen según el ajuste, con valores de probabilidad de  $6,30E-11$  y  $3,83E-09$ .

Entre las interacciones se destaca la significancia de concentración de  $H_2O_2$  y las variables carga de carbón activado en  $X_3 * X_4$ , carbón CC1 en  $X_3 * X_{6CC1}$  y carbón CC3 en  $X_3 * X_{6CC3}$  con valor p  $4,08E-17$ ,  $1,31E-07$  y  $1,76E-05$ , respectivamente.

La lista con todas las variables incluidas en el modelo se presentan en el Anexo V.

Tabla 18 Coeficientes de regresión significativos para MPC corregido

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
Constante	0,99121	1,08E-26
X <sub>1</sub>	0,12276	8,01E-11
X <sub>2acido</sub>	-0,16078	3,56E-11
X <sub>2basico</sub>	0,14046	7,46E-09
X <sub>3</sub>	0,39047	1,24E-31
X <sub>4</sub>	0,38933	5,54E-32
X <sub>6CC1</sub>	-0,35112	5,07E-14
X <sub>6DS2</sub>	-0,14940	5,95E-05
X <sub>6CC2</sub>	0,28723	6,30E-11
X <sub>6CC3</sub>	0,24151	3,83E-09
X <sub>4</sub> *X <sub>4</sub>	-0,16468	0,00216
X <sub>1</sub> *X <sub>2libre</sub>	0,06952	0,00624
X <sub>1</sub> *X <sub>2basico</sub>	-0,07338	0,00244
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,04951	0,00339
X <sub>2acido</sub> *X <sub>3</sub>	-0,05754	0,00774
X <sub>2basico</sub> *X <sub>3</sub>	0,06697	0,00263
X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,19353	4,08E-17
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC1</sub>	-0,21476	1,31E-07
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC2</sub>	0,08658	0,02618
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC3</sub>	0,16278	1,76E-05

#### 5.1.4 Validación de los supuestos del modelo MPC

- Análisis de normalidad de los residuos

De acuerdo a la Figura 7 los residuos pueden ser ajustados por una línea recta, según este análisis los errores pueden estar distribuidos normalmente por tanto se cumpliría con el supuesto.

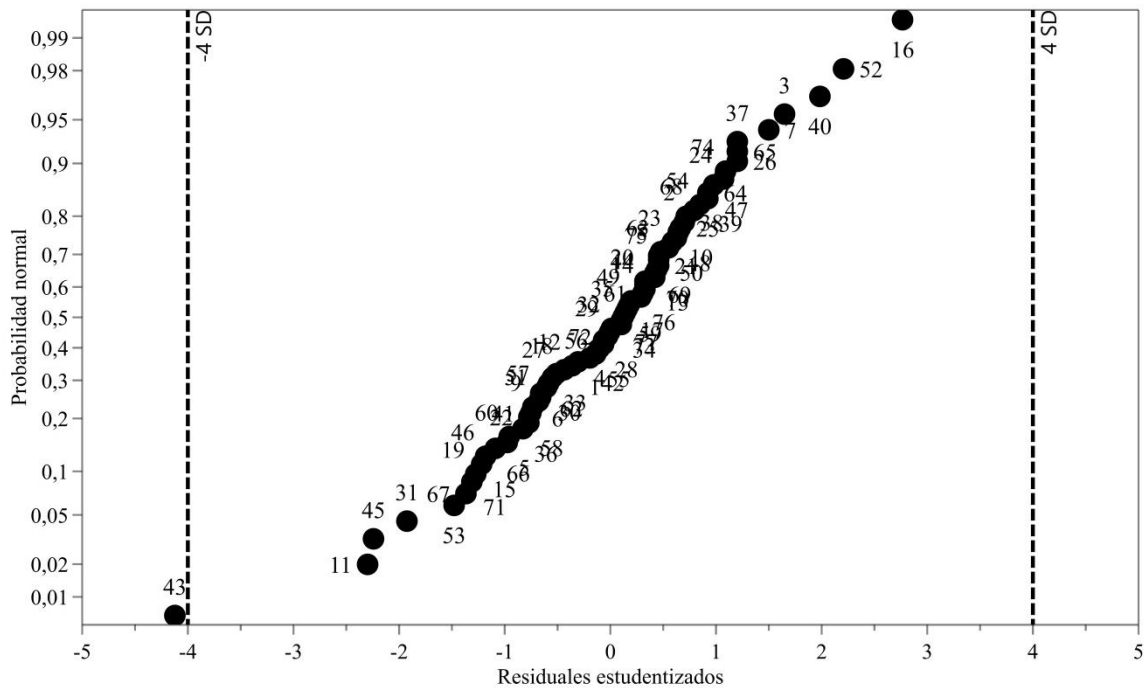


Figura 7 Probabilidad normal de los residuos para MPC.

Al aplicar la prueba K-S se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 19. El valor de probabilidad es de 0,36008 y es mayor al nivel de significancia utilizado en la prueba. Por lo tanto, se tiene evidencia suficiente para no rechazar la hipótesis nula. Es decir, los residuos se distribuyen normalmente, confirmando el análisis gráfico.

Tabla 19 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov para MPC

<b>Test Kolmogorov-Smirnov</b>	
Significancia	0,05
p-value	0,36008
Estadístico	0,07463

- Análisis de varianza constante

Mediante el análisis del gráfico de valores predichos por el modelo versus los errores (ver Figura 8) el supuesto de homogeneidad de varianza se cumple; pues no se observa que los puntos se agrupen formando un embudo marcado, sino que su distribución parece ser de carácter aleatoria. Para confirmar la satisfacción de este supuesto se compara el valor de

probabilidad en la prueba de Levene. El p-valor para el test de varianza constante es de 0,92, considerablemente mayor a la significancia de 0,05, dando evidencia estadística suficiente para no rechazar  $H_0$ , es decir, la varianza es constante en los errores.

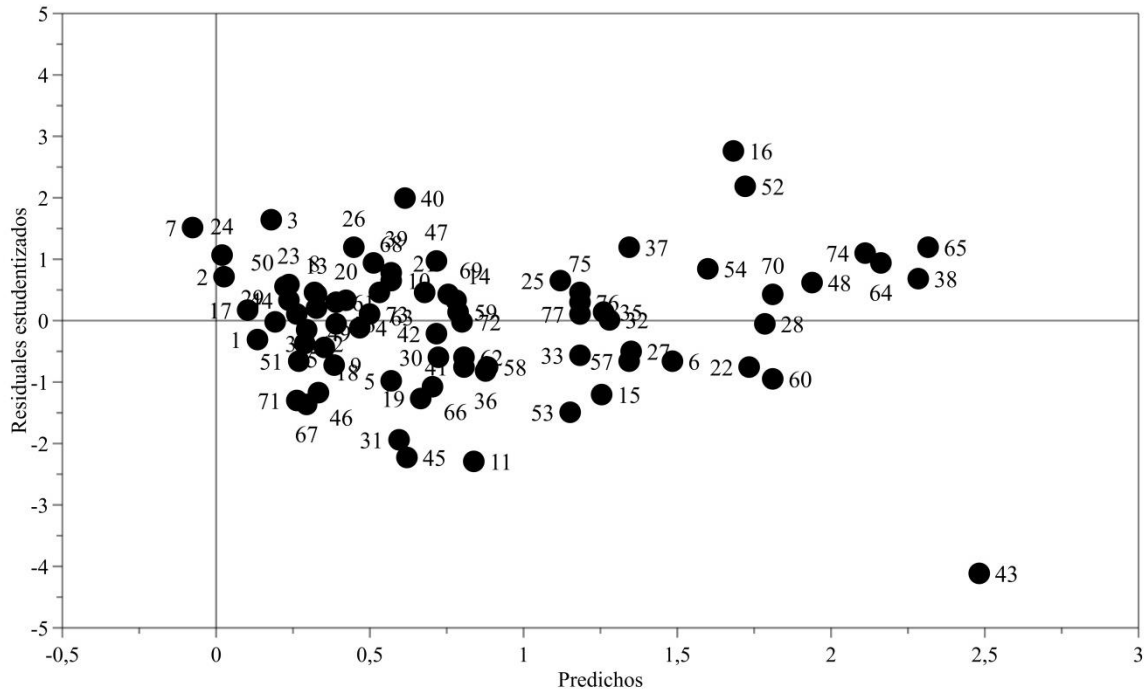


Figura 8 Homogeneidad de varianzas en los residuos para MPC.

- Análisis de independencia de los residuos (MPC)

Según el gráfico presentado a través de la Figura 9 que muestra el orden en cual fue ejecutado cada experimento versus los errores. No se observa una tendencia marcada en los puntos dispersos, tomando una distribución con carácter aleatoria. Según esta característica los errores son independientes unos de otros y no se autocorrelacionan.

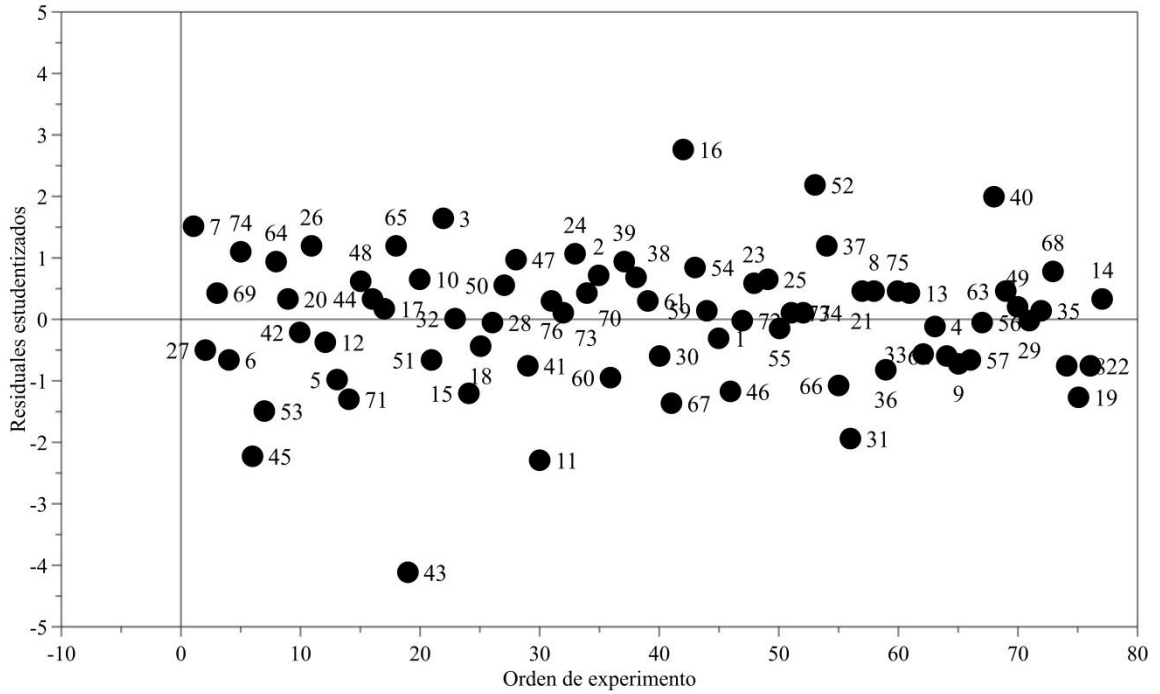


Figura 9 Independencia de los residuos para MPC.

Finalmente, considerando que se satisfacen los supuestos de normalidad, independencia y varianza constante en los errores, se obtuvo que el ajuste del modelo es adecuado y válido.

### 5.2 Comparación de valor predicho con valor real del sistema (fuera del diseño).

Para tener una idea de la certeza que se logró con los modelos para ambas respuestas, estos fueron optimizados. Las configuraciones que entregan estos valores se presentan a continuación en la Tabla 20.

Las predicciones del modelo fueron comparados con resultados obtenidos en el sistema experimental bajo las mismas condiciones de operación. A partir de estos se calculó la cantidad de radicales hidroxilos estimados (predichos) y producidos por el sistema real y el rendimiento en la producción de radicales versus la descomposición de peróxido de hidrógeno para ambos casos (Tabla 21).

Tabla 20 Configuración para valores óptimos estimados.

<b>Configuración</b>	<b>Nivel</b>
Temperatura	40 °C
pH	básico
Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1500 mg/l
Concetración de CA	0,5 g/l
Atrapador*	ausencia
Tipo de Carbón	SGL-830

\* Esta variable solo se considera en el modelo MOG.

Tabla 21 Comparación valores sistema real con valores predichos

	<b>Unidad</b>	<b>Predicción</b>	<b>Sistema real</b>
MOG Sin MeOH	mmol	1,84	1,79
MOG Con MeOH*	mmol	1,71	1,65
MPC	mmol	2,50	2,19
Radicales hidroxilos ( $\cdot$ OH)	mmol	0,14	0,13
Rendimiento producción de radicales	%	5,3	6,0

\*Para cuantificar los moles de  $\cdot$ OH generados, se consideró una segunda instancia de predicción y experimentación modificando el factor presencia de MeOH, dejando las demás variables constantes.

Según la comparación existe alrededor de un 3% de diferencia entre las respuestas predichas por el modelo y el sistema real para MOG.

Sin embargo, al analizar el modelo MPC se observa una diferencia aproximadamente de un 12% entre lo real y lo predicho. Esto puede deberse a error experimental presente al momento de la medición y al mecanismo o procedimiento elegido para el registro de cada dato. El equipo utilizado para la medición de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial y final en cada experimento (espectrofotómetro), debió ser sometido a una recalibración por desgaste de componentes según se requirió. Cada recalibración quedó sujeta al criterio del experimentador según los recursos y equipos disponibles.

## 6 CONCLUSIONES

Las condiciones de operación fueron estudiadas en la descomposición del peróxido de hidrógeno por acción del carbón activado con la herramienta de diseño de experimentos D-Optimal y ajuste de modelos cuadráticos en sus variables con metodología de superficie de respuesta para dos variables predictoras.

Mediante DoE D-Optimal se obtuvo un total de 77 experimentos que maximizan la información de la matriz de 2048 ensayos posibles desde el software MODDE 11 PRO, minimizando así las pruebas de laboratorio a realizar entregando un aproximado del 96% de eficiencia.

Dos variables predictoras fueron de importancia en la investigación: Moles de oxígeno generados (MOG) y Moles de peróxido de hidrógeno consumidos (MPC). Para ambos casos se ajustaron modelos de orden cuadráticos en sus variables independientes y resultaron ser significativos. Los supuestos de normalidad, independencia y varianza constante en los residuos se cumplen satisfactoriamente.

En MOG las variables que tienen mayor influencia son temperatura ( $X_1$ ) en su nivel de 40°C, concentración de  $H_2O_2$  ( $X_3$ ) en 1500 mg/l y el tipo de carbón CC3 ( $X_{6CC3}$ ) que corresponde a SGL-830.

Para MPC las variables de influencia son la concentración de  $H_2O_2$  ( $X_3$ ) a 1500 mg/l, carga de carbón activado ( $X_4$ ) a 0,5 g/l de solución y de menor forma pero aportando la temperatura ( $X_1$ ) en 40°C y los tipos de carbón CC2 ( $X_{6CC2}$ ) y CC3 ( $X_{6CC3}$ ) que corresponden a FILTRASORB y SGL-830, respectivamente.

Según los datos se obtiene una diferencia porcentual aproximada de un 3% en el modelo MOG y un 12% en el modelo MPC comparando los valores predichos con los obtenidos en el sistema real, ambos sobrestimados.

Para el cálculo de la cantidad de radicales  $\cdot OH$  generada existe una diferencia de 0,01 mmol (1%) aproximadamente mientras que el rendimiento es subestimado en un 0,7% con respecto al sistema real.

Finalmente, las condiciones de operación en la que se logra una mayor generación de radicales hidroxilos y una mayor descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  son:  $X_1= 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $X_2= \text{pH básico}$ ,  $X_3= 1500\text{ mg/l}$ ,  $X_4= 0,5\text{ g/l}$ ,  $X_5= \text{ausencia de MeOH}$  y  $X_6= \text{SGL-830}$ , las que predicen una generación de  $0,14\text{ mmol}$  de  $\cdot\text{OH}$  y  $2,50\text{ mmol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos.

## 7 REFERENCIAS

- Aguado, S., Polo, A.C., Coronas, J., Santamaría, J. (2002). Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios. *MAPFRE SEGURIDAD*, 87, 23-31.
- Anderson, M.J., Whitcomb, P.J. (2005). *RSM Simplified, Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments*, Productivity Press. John Wiley & Sons, INC. (ed.)
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- Anfruns, A., García-Suárez, E. J., Montes-Morán, M. A., Gonzalez-Olmos, R., & Martin, M. J. (2014). New insights into the influence of activated carbon surface oxygen groups on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and oxidation of pre-adsorbed volatile organic compounds. *Carbon*, 77, 89-98.
- Bach, A., & Semiat, R. (2011). The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation process. *Desalination*, 273(1), 57-63.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- Blasin-Aubé, V., Belkouch, J., Monceaux, L. (2003). General study of catalytic oxidation of various VOCs over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> perovskite catalyst—influence of mixture. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 175-186.
- Bordado, J., Gomes, J. (2002). Emission and odour control in Kraft pulp mills. *Journal of Cleaner Production*, 11, 797-801.
- Briceño, N., Guzmán, M., Díaz, J. (2007). Grupos superficiales en materiales carbonosos. Caracterización por diferentes técnicas. *Rev. Colomb. Quím.*, 36, 121-130.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of

soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 284, 582-598.

- Correa, J. C., Iral, R., & Rojas, L. (2006). Estudio de potencia de pruebas de homogeneidad de varianza. *Revista Colombiana de Estadística*, 29, 57-76.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, cap, 1.
- DSS Ambiente, ingeniería e Innovación (2009), Análisis técnico-económico de revisión de la norma de emisión para olores molestos (compuestos sulfuro de hidrógeno y mercaptanos: Gases TRS) asociados a la fabricación de pulpa sulfatada.
- Evans L. B. (2000). Controles de COV. Sección 3: Controles de Destrucción de COVs Environmental Protection Agency Vol 452
- Forero, J.E., Ortiz, O.P., Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3, 97-109.
- Gómez, V., Acedo, M., López, A., Valenzuela, C. (1994). Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FT4.r. *Fuel*, 73, 387-395.
- Grela, M. A., Loeb, B., Restrepo, G. M., Lagorio, M. G., & San Román, E. (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 125-162.
- Gutiérrez H., de la Vara S. (2008). Análisis y diseño de experimentos. McGraw Hill Interamericana, 2nd edn. México.
- Kampas, M., Castanas, E. (2007). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151, 362-367.
- Khan, F., Ghoshal, A. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13, 527–545
- Ministerio del Medio Ambiente (2013). Estrategia de Gestión de Olores.

- MINISTERIO SECRETARÍA GENERAL DE LA PRESIDENCIA DS 167. 1999. Decreto Supremo n°167 aprueba norma de emisión para olores molestos (compuestos sulfuro de hidrogeno y mercaptanos: gases trs) asociados a la fabricación de pulpa sulfatada. MINISTERIO SECRETARÍA GENERAL DE LA PRESIDENCIA DE CHILE. 01 de abril del 2000
- MINSAL DS 594. 1999. Decreto Supremo n°594 aprueba reglamento sobre condiciones sanitarias y ambientales básicas en los lugares de trabajo. Ministerio de Salud de Chile. 29 de abril del 2000.
- Montgomery D. C. (2001). Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, INC. (ed.), 5th edn, Canadá.
- Montgomery, D. C., Peck, E. A. and Vining, G. G. (2001). Introduction to Linear Regression Analysis. 3rd Edition, New York, New York. John Wiley & Sons.
- Moretti, E. C. (2002). Reduce VOC and HAP emissions. Chemical engineering progress, 98(6), 30-40.
- Munter, R. Advanced oxidation processes. Current status and prospects. Proc. Est. Acad. Sci., Chem. 2001, 50 (2), 59-62.
- Myers R., Montgomery D. (2009). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiment. John Wiley & Sons, INC. (ed.), 3rd edn. Canadá.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. John Wiley & Sons.
- Napolitano, H. (2012). Diseño de Experimentos, Industria y Química, 354, 62-78
- Oyarzún, M. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias, 26, 16-25.
- Placencia, A. (2014). Modelación de las propiedades químicas de zeolita natural chilena modificada con metales de transición en la ozonización catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados. Memoria de Título, Departamento de Ingeniería Civil Industrial, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile.

- Rey, A., Bahamonde, A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2010). Selectivity of hydrogen peroxide decomposition towards hydroxyl radicals in catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) over Fe/AC catalysts. *Water Science & Technology*, 61(11).
- Rey, A., Zazo, J.A., Casas, J.A., Bahamonde, A., Rodríguez, J.J. (2011). Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 402, 146-155.
- Ribeiro, R., Silva, A., Figueiredo, J.L., Faria, J., Gomes, H. (2013). The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide. *Carbón*, 62, 97-108.
- Riquelme, A., (2014). Modelamiento de las variables de diseño y los parámetros operacionales en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles clorados en zeolitas naturales modificadas con metales de transición utilizando el diseño de experimentos. Memoria de Título, Departamento de Ingeniería Civil Industrial, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile.
- Rodríguez, M. E. M. (2005). Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente de determinación lineal. *Anuario jurídico y económico escurialense*, (38), 315-331.
- Romero Anaya, A. J. (2013). Proceso de activación de precursores carbonosos esféricos y fibrosos para la retención en fase gas de compuestos orgánicos volátiles.
- Sanchez, J.M., Alcántara, A. (2007). Monografía XII. Contaminación y salud. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia.
- Shekher, B. Hyun, K., Pandey, R., Cho, J., Song, H., Shin, Y. (2014). Review of biotreatment techniques for volatile sulfur compounds with an emphasis on dimethyl sulfide. *Process Biochemistry*, 49, 1543-1554.
- Tarsicio De Zan, A. (2006). Principios de metodología de superficie de respuesta para modelos logísticos. Universitat Politècnica de Catalunya.

- Triefenbach. (2008). Design of Experiments: The D-Optimal Approach and Its Implementation As a Computer Algorithm. Bachelor's Thesis in Information and Communication Technology, Department of Computing Science, Umeå University.
- United States Environmental Protection Agency (2014), Glosario: compuestos orgánicos volátiles. Fecha de consulta: 6 de mayo de 2015. URL: [http://www.epa.gov/espanol/glosario/terminos\\_c.html](http://www.epa.gov/espanol/glosario/terminos_c.html)
- Zuorro, A., Fidaleo, M., & Lavecchia, R. (2013). Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Journal of environmental management, 127, 28-35.

## 8 ANEXOS

### 8.1 Anexo I. Experimentos seleccionados

Exp N°	Temperatura	pH	Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Concentración CA	Atrapador	Tipo de carbón	MOG	MPC
1	30	libre	500	0,1	presencia	AT410	0,415	0,103
2	40	acido3	1500	0,1	presencia	AT410	0,965	0,096
3	20	basico11	1500	0,1	presencia	AT410	0,063	0,331
4	40	acido3	500	0,5	presencia	AT410	0,987	0,459
5	20	basico11	500	0,5	presencia	AT410	0,067	0,475
6	40	libre	1500	0,5	presencia	AT410	1,438	1,423
7	20	acido3	500	0,1	ausencia	AT410	0,011	0,066
8	40	libre	1500	0,1	ausencia	AT410	1,250	0,365
9	20	libre	500	0,5	ausencia	AT410	0,045	0,310
10	40	basico11	500	0,5	ausencia	AT410	1,072	0,634
11	20	acido3	1500	0,5	ausencia	AT410	0,121	0,635
12	30	basico11	500	0,1	presencia	ULTRA	0,411	0,250
13	20	libre	1500	0,1	presencia	ULTRA	0,029	0,365
14	40	libre	500	0,5	presencia	ULTRA	1,107	0,809
15	20	basico11	1000	0,5	presencia	ULTRA	0,232	1,126
16	40	acido3	1500	0,5	presencia	ULTRA	1,518	1,923
17	20	libre	500	0,1	ausencia	ULTRA	0,004	0,118
18	40	acido3	1000	0,1	ausencia	ULTRA	1,148	0,304
19	20	basico11	1500	0,1	ausencia	ULTRA	0,103	0,545
20	20	acido3	500	0,5	ausencia	ULTRA	0,089	0,458
21	40	basico11	500	0,5	ausencia	ULTRA	1,161	0,724
22	30	libre	1500	0,5	ausencia	ULTRA	0,886	1,658
23	40	basico11	500	0,1	presencia	AIDS1	0,594	0,291

24	20	acido3	1500	0,1	presencia	A1DS1	0,002	0,127
25	40	acido3	1500	0,3	presencia	A1DS1	1,295	1,180
26	30	acido3	500	0,5	presencia	A1DS1	0,473	0,563
27	20	libre	1500	0,5	presencia	A1DS1	0,272	1,300
28	30	basico11	1500	0,5	presencia	A1DS1	0,862	1,780
29	30	libre	500	0,1	ausencia	A1DS1	0,402	0,190
30	40	basico11	1500	0,1	ausencia	A1DS1	1,429	0,664
31	20	basico11	500	0,3	ausencia	A1DS1	0,065	0,429
32	40	libre	1000	0,5	ausencia	A1DS1	1,362	1,279
33	20	acido3	1500	0,5	ausencia	A1DS1	0,223	1,129
34	20	acido3	500	0,1	presencia	FILTRASORB	0,027	0,271
35	40	libre	1500	0,1	presencia	FILTRASORB	1,067	1,274
36	40	basico11	500	0,3	presencia	FILTRASORB	1,130	0,798
37	30	acido3	1000	0,5	presencia	FILTRASORB	0,491	1,474
38	20	basico11	1500	0,5	presencia	FILTRASORB	0,531	2,348
39	30	basico11	500	0,1	ausencia	FILTRASORB	0,411	0,607
40	20	acido3	1500	0,1	ausencia	FILTRASORB	0,080	0,794
41	40	acido3	500	0,5	ausencia	FILTRASORB	1,228	0,733
42	20	libre	500	0,5	ausencia	FILTRASORB	0,145	0,701
43	40	basico11	1500	0,5	ausencia	FILTRASORB	1,742	2,155
44	20	libre	1000	0,1	presencia	AIRPEL 10	0,027	0,271
45	40	acido3	1500	0,1	presencia	AIRPEL 10	1,067	0,414
46	20	acido3	500	0,3	presencia	AIRPEL 10	0,022	0,229
47	40	libre	500	0,5	presencia	AIRPEL 10	1,152	0,809
48	20	basico11	1500	0,5	presencia	AIRPEL 10	0,455	1,999
49	40	libre	500	0,1	ausencia	AIRPEL 10	1,072	0,344
50	20	basico11	500	0,1	ausencia	AIRPEL 10	0,047	0,276
51	20	acido3	1500	0,1	ausencia	AIRPEL 10	0,022	0,204

52	40	basico11	1500	0,3	ausencia	AIRPEL 10	1,608	1,911
53	40	acido3	1000	0,5	ausencia	AIRPEL 10	1,389	0,996
54	20	libre	1500	0,5	ausencia	AIRPEL 10	0,348	1,680
55	40	acido3	500	0,1	presencia	SGL830	1,358	0,279
56	20	basico11	500	0,1	presencia	SGL830	0,040	0,387
57	40	basico11	1500	0,1	presencia	SGL830	1,358	1,284
58	40	libre	500	0,5	presencia	SGL830	1,273	0,809
59	40	basico11	500	0,5	presencia	SGL830	1,130	0,800
60	20	acido3	1500	0,5	presencia	SGL830	0,411	1,717
61	40	basico11	500	0,1	ausencia	SGL830	1,250	0,424
62	20	libre	1500	0,1	ausencia	SGL830	0,112	0,753
63	20	acido3	500	0,5	ausencia	SGL830	0,134	0,576
64	40	acido3	1500	0,5	ausencia	SGL830	1,630	2,252
65	20	basico11	1500	0,5	ausencia	SGL830	0,511	2,430
66	40	libre	1000	0,1	presencia	AP460	1,210	0,589
67	20	acido3	1500	0,1	presencia	AP460	0,025	0,165
68	20	libre	500	0,5	presencia	AP460	0,094	0,643
69	40	basico11	500	0,5	presencia	AP460	1,152	0,798
70	40	acido3	1500	0,5	presencia	AP460	0,924	1,854
71	40	acido3	500	0,1	ausencia	AP460	1,072	0,146
72	20	basico11	1500	0,1	ausencia	AP460	0,161	0,796
73	20	acido3	500	0,5	ausencia	AP460	0,074	0,512
74	40	libre	1500	0,5	ausencia	AP460	1,652	2,210
75	30	basico11	1000	0,3	ausencia	AP460	0,974	1,233
76	30	basico11	1000	0,3	ausencia	AP460	0,670	1,217
77	30	basico11	1000	0,3	ausencia	AP460	0,759	1,198

8.2 Anexo II. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MOG.

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>	<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>	<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
Constante	0,66835	2,62E-05	$X_{2\text{libre}} * X_3$	0,01323	0,72786	$X_3 * X_{5\text{aus}}$	-0,00085	0,96874
$X_1$	0,54585	1,52E-11	$X_{2\text{basico}} * X_3$	0,03824	0,25621	$X_3 * X_{6\text{CC1}}$	-0,00799	0,86780
$X_{2\text{acido}}$	-0,03723	0,16894	$X_{2\text{acido}} * X_4$	-0,03398	0,29465	$X_3 * X_{6\text{DS1}}$	-0,00099	0,98443
$X_{2\text{libre}}$	0,01459	0,59306	$X_{2\text{libre}} * X_4$	-0,00599	0,85528	$X_3 * X_{6\text{DS2}}$	0,07169	0,17829
$X_{2\text{basico}}$	0,02264	0,41218	$X_{2\text{basico}} * X_4$	0,03997	0,24496	$X_3 * X_{6\text{CC2}}$	-0,00549	0,91590
$X_3$	0,10725	0,00016	$X_{2\text{acido}} * X_{5\text{pres}}$	0,02165	0,51810	$X_3 * X_{6\text{DS3}}$	0,02226	0,69228
$X_4$	0,08821	0,00061	$X_{2\text{acido}} * X_{5\text{aus}}$	-0,02165	0,51810	$X_3 * X_{6\text{CC3}}$	0,01318	0,76861
$X_{5\text{pres}}$	-0,04231	0,03235	$X_{2\text{libre}} * X_{5\text{pres}}$	-0,00510	0,87866	$X_3 * X_{6\text{CC4}}$	-0,09265	0,15554
$X_{5\text{aus}}$	0,04231	0,03235	$X_{2\text{libre}} * X_{5\text{aus}}$	0,00510	0,87866	$X_4 * X_{5\text{pres}}$	-0,00224	0,91366
$X_{6\text{CC1}}$	-0,08487	0,07834	$X_{2\text{basico}} * X_{5\text{pres}}$	-0,01655	0,58828	$X_4 * X_{5\text{aus}}$	0,00224	0,91366
$X_{6\text{DS1}}$	0,01186	0,78494	$X_{2\text{basico}} * X_{5\text{aus}}$	0,01655	0,58828	$X_4 * X_{6\text{CC1}}$	0,00479	0,91516
$X_{6\text{DS2}}$	-0,06357	0,16966	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{CC1}}$	-0,00999	0,87378	$X_4 * X_{6\text{DS1}}$	-0,00251	0,95647
$X_{6\text{CC2}}$	-0,00535	0,90634	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{DS1}}$	0,08228	0,27285	$X_4 * X_{6\text{DS2}}$	0,01822	0,72108
$X_{6\text{DS3}}$	0,00527	0,90545	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{DS2}}$	0,02155	0,76826	$X_4 * X_{6\text{CC2}}$	0,04901	0,36717
$X_{6\text{CC3}}$	0,13175	0,01436	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{CC2}}$	-0,03233	0,64483	$X_4 * X_{6\text{DS3}}$	0,02972	0,55646
$X_{6\text{CC4}}$	0,00490	0,90868	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{DS3}}$	-0,02916	0,63534	$X_4 * X_{6\text{CC3}}$	-0,04118	0,42314
$X_1 * X_1$	0,05875	0,38674	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{CC3}}$	0,09374	0,17330	$X_4 * X_{6\text{CC4}}$	-0,05804	0,28229

Variable	Valor coeficiente	p-value	Variable	Valor coeficiente	p-value	Variable	Valor coeficiente	p-value
$X_3 * X_3$	0,02858	0,68868	$X_{2acido} * X_{6CC4}$	-0,12608	0,07126	$X_{5pres} * X_{6CC1}$	0,02641	0,56364
$X_4 * X_4$	-0,07490	0,33489	$X_{2libre} * X_{6CC1}$	0,04748	0,45486	$X_{5pres} * X_{6DS1}$	0,04112	0,34375
$X_1 * X_3$	-0,01586	0,61907	$X_{2libre} * X_{6DS1}$	-0,04348	0,49185	$X_{5pres} * X_{6DS2}$	-0,03973	0,43554
$X_1 * X_4$	0,04028	0,31795	$X_{2libre} * X_{6DS2}$	-0,02143	0,76855	$X_{5pres} * X_{6CC2}$	-0,02017	0,67617
$X_1 * X_{2acido}$	-0,02442	0,48915	$X_{2libre} * X_{6CC2}$	-0,02321	0,78049	$X_{5pres} * X_{6DS3}$	-0,01258	0,77575
$X_1 * X_{2libre}$	0,02825	0,30923	$X_{2libre} * X_{6DS3}$	0,00343	0,95714	$X_{5pres} * X_{6CC3}$	0,02192	0,62367
$X_1 * X_{2basico}$	0,02621	0,30421	$X_{2libre} * X_{6CC3}$	-0,06412	0,43857	$X_{5pres} * X_{6CC4}$	-0,01697	0,74152
$X_1 * X_{5pres}$	-0,02824	0,24087	$X_{2libre} * X_{6CC4}$	0,10132	0,18088	$X_{5aus} * X_{6CC1}$	-0,02641	0,56364
$X_1 * X_{5aus}$	0,02824	0,24087	$X_{2basico} * X_{6CC1}$	-0,03749	0,61307	$X_{5aus} * X_{6DS1}$	-0,04112	0,34375
$X_1 * X_{6CC1}$	-0,04351	0,41131	$X_{2basico} * X_{6DS1}$	-0,03880	0,53661	$X_{5aus} * X_{6DS2}$	0,03973	0,43554
$X_1 * X_{6DS1}$	0,00629	0,90728	$X_{2basico} * X_{6DS2}$	-0,00013	0,99845	$X_{5aus} * X_{6CC2}$	0,02017	0,67617
$X_1 * X_{6DS2}$	0,01429	0,79950	$X_{2basico} * X_{6CC2}$	0,05554	0,40696	$X_{5aus} * X_{6DS3}$	0,01258	0,77575
$X_1 * X_{6CC2}$	-0,02946	0,59346	$X_{2basico} * X_{6DS3}$	0,02573	0,70852	$X_{5aus} * X_{6CC3}$	-0,02192	0,62367
$X_1 * X_{6DS3}$	0,01591	0,74216	$X_{2basico} * X_{6CC3}$	-0,02962	0,62648	$X_{5aus} * X_{6CC4}$	0,01697	0,74152
$X_1 * X_{6CC3}$	0,06335	0,19611	$X_{2basico} * X_{6CC4}$	0,02476	0,73607			
$X_1 * X_{6CC4}$	-0,02687	0,61794	$X_3 * X_4$	0,03790	0,17551			
$X_{2acido} * X_3$	-0,05147	0,15745	$X_3 * X_{5pres}$	0,00085	0,96874			

8.3 Anexo III. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MOG corregido.

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
Constante	0,76646	1,50E-25
X <sub>1</sub>	0,555855	0
X <sub>2acido</sub>	-0,0364828	0,03277
X <sub>2libre</sub>	0,0109398	0,54732
X <sub>2basico</sub>	0,025543	0,15140
X <sub>3</sub>	0,113463	2,61E-12
X <sub>4</sub>	0,0941596	3,90E-10
X <sub>5pres</sub>	-0,0398946	0,00150
X <sub>5aus</sub>	0,0398946	0,00150
X <sub>6CC1</sub>	-0,063343	0,03646
X <sub>6DS1</sub>	0,00127063	0,96527
X <sub>6DS2</sub>	-0,0704462	0,01961
X <sub>6CC2</sub>	0,00025092	0,99335
X <sub>6DS3</sub>	0,00189232	0,94914
X <sub>6CC3</sub>	0,150208	5,00E-06
X <sub>6CC4</sub>	-0,0198324	0,48682
X <sub>4</sub> *X <sub>4</sub>	-0,0947138	0,03491
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,0282735	0,04815
X <sub>1</sub> *X <sub>5pres</sub>	-0,0369235	0,00752
X <sub>1</sub> *X <sub>5aus</sub>	0,0369235	0,00752
X <sub>2acido</sub> *X <sub>3</sub>	-0,0513489	0,00598
X <sub>2libre</sub> *X <sub>3</sub>	-0,0164469	0,38601
X <sub>2basico</sub> *X <sub>3</sub>	0,0677957	0,00037
X <sub>2acido</sub> *X <sub>4</sub>	-0,0471592	0,00999
X <sub>2libre</sub> *X <sub>4</sub>	0,0240079	0,18424
X <sub>2basico</sub> *X <sub>4</sub>	0,0231513	0,21466
X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,0391484	0,00520

8.4 Anexo IV. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MPC

Variable	Valor coeficiente	p-value	Variable	Valor coeficiente	p-value	Variable	Valor coeficiente	p-value
Constante	1,04632	3,79E-08	$X_{2\text{libre}} * X_3$	0,00007	0,99811	$X_3 * X_{5\text{aus}}$	-0,01472	0,40900
$X_1$	0,12122	9,85E-06	$X_{2\text{basico}} * X_3$	0,06856	0,02206	$X_3 * X_{6\text{CC1}}$	-0,22537	9,45E-05
$X_{2\text{acido}}$	-0,16127	7,28E-06	$X_{2\text{acido}} * X_4$	0,01172	0,64719	$X_3 * X_{6\text{DS1}}$	-0,04985	0,23991
$X_{2\text{libre}}$	0,01868	0,40106	$X_{2\text{libre}} * X_4$	0,00615	0,81658	$X_3 * X_{6\text{DS2}}$	-0,06429	0,13807
$X_{2\text{basico}}$	0,14259	3,57E-05	$X_{2\text{basico}} * X_4$	-0,01786	0,51009	$X_3 * X_{6\text{CC2}}$	0,11092	0,02041
$X_3$	0,39261	4,09E-11	$X_{2\text{acido}} * X_{5\text{pres}}$	0,00694	0,79572	$X_3 * X_{6\text{DS3}}$	0,07857	0,10289
$X_4$	0,38463	3,67E-11	$X_{2\text{acido}} * X_{5\text{aus}}$	-0,00694	0,79572	$X_3 * X_{6\text{CC3}}$	0,15340	0,00115
$X_{5\text{pres}}$	-0,00149	0,91688	$X_{2\text{libre}} * X_{5\text{pres}}$	-0,00903	0,73812	$X_3 * X_{6\text{CC4}}$	-0,00337	0,94635
$X_{5\text{aus}}$	0,00149	0,91688	$X_{2\text{libre}} * X_{5\text{aus}}$	0,00903	0,73812	$X_4 * X_{5\text{pres}}$	0,01085	0,51837
$X_{6\text{CC1}}$	-0,33017	1,42E-06	$X_{2\text{basico}} * X_{5\text{pres}}$	0,00210	0,93177	$X_4 * X_{5\text{aus}}$	-0,01085	0,51837
$X_{6\text{DS1}}$	-0,05614	0,12883	$X_{2\text{basico}} * X_{5\text{aus}}$	-0,00210	0,93177	$X_4 * X_{6\text{CC1}}$	-0,07974	0,04590
$X_{6\text{DS2}}$	-0,16063	0,00076	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{CC1}}$	-0,02197	0,66599	$X_4 * X_{6\text{DS1}}$	0,02253	0,54754
$X_{6\text{CC2}}$	0,29551	4,89E-06	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{DS1}}$	0,09762	0,11751	$X_4 * X_{6\text{DS2}}$	-0,01677	0,68393
$X_{6\text{DS3}}$	-0,01632	0,64984	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{DS2}}$	0,04965	0,40665	$X_4 * X_{6\text{CC2}}$	-0,04007	0,36073
$X_{6\text{CC3}}$	0,22367	7,60E-05	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{CC2}}$	0,01652	0,76951	$X_4 * X_{6\text{DS3}}$	0,01208	0,76548
$X_{6\text{CC4}}$	0,04409	0,21715	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{DS3}}$	-0,13964	0,01455	$X_4 * X_{6\text{CC3}}$	0,02807	0,49656
$X_1 * X_1$	-0,04873	0,37383	$X_{2\text{acido}} * X_{6\text{CC3}}$	0,04347	0,42015	$X_4 * X_{6\text{CC4}}$	0,07390	0,10181

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>	<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>	<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	0,01804	0,75356	X <sub>2acido</sub> *X <sub>6CC4</sub>	-0,04566	0,38920	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6CC1</sub>	-0,02628	0,47793
X <sub>4</sub> *X <sub>4</sub>	-0,19804	0,00699	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6CC1</sub>	-0,03390	0,50694	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6DS1</sub>	0,03446	0,32587
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,01615	0,53140	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6DS1</sub>	-0,02480	0,62492	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6DS2</sub>	0,02608	0,52359
X <sub>1</sub> *X <sub>4</sub>	0,05607	0,09836	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6DS2</sub>	-0,00154	0,97906	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6CC2</sub>	0,03569	0,36681
X <sub>1</sub> *X <sub>2acido</sub>	-0,07222	0,02365	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6CC2</sub>	0,02764	0,68124	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6DS3</sub>	-0,00455	0,89815
X <sub>1</sub> *X <sub>2libre</sub>	0,02863	0,20730	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6DS3</sub>	0,05799	0,27377	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6CC3</sub>	-0,04881	0,19085
X <sub>1</sub> *X <sub>2basico</sub>	0,03112	0,14092	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6CC3</sub>	-0,10379	0,13492	X <sub>5pres</sub> *X <sub>6CC4</sub>	-0,01660	0,68947
X <sub>1</sub> *X <sub>5pres</sub>	0,00973	0,60699	X <sub>2libre</sub> *X <sub>6CC4</sub>	0,07840	0,19771	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6CC1</sub>	0,02628	0,47793
X <sub>1</sub> *X <sub>5aus</sub>	-0,00973	0,60699	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6CC1</sub>	0,05587	0,35675	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6DS1</sub>	-0,03446	0,32587
X <sub>1</sub> *X <sub>6CC1</sub>	0,02283	0,58945	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6DS1</sub>	-0,07282	0,16571	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6DS2</sub>	-0,02608	0,52359
X <sub>1</sub> *X <sub>6DS1</sub>	0,01687	0,69936	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6DS2</sub>	-0,04811	0,37193	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6CC2</sub>	-0,03569	0,36681
X <sub>1</sub> *X <sub>6DS2</sub>	0,04155	0,36809	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6CC2</sub>	-0,04417	0,41326	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6DS3</sub>	0,00455	0,89815
X <sub>1</sub> *X <sub>6CC2</sub>	-0,08316	0,08053	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6DS3</sub>	0,08165	0,15927	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6CC3</sub>	0,04881	0,19085
X <sub>1</sub> *X <sub>6DS3</sub>	0,00481	0,90158	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6CC3</sub>	0,06032	0,23225	X <sub>5aus</sub> *X <sub>6CC4</sub>	0,01660	0,68947
X <sub>1</sub> *X <sub>6CC3</sub>	0,00429	0,91014	X <sub>2basico</sub> *X <sub>6CC4</sub>	-0,03274	0,58217			
X <sub>1</sub> *X <sub>6CC4</sub>	-0,00718	0,86794	X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,18308	3,00E-06			
X <sub>2acido</sub> *X <sub>3</sub>	-0,06863	0,02905	X <sub>3</sub> *X <sub>5pres</sub>	0,01472	0,40900			

8.5 Anexo V. Coeficientes de regresión y valores de probabilidad para MPC corregido

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
Constante	0,99121	1,08E-26
X <sub>1</sub>	0,12276	8,01E-11
X <sub>2acido</sub>	-0,16078	3,56E-11
X <sub>2libre</sub>	0,02032	0,33888
X <sub>2basico</sub>	0,14046	7,46E-09
X <sub>3</sub>	0,39047	1,24E-31
X <sub>4</sub>	0,38933	5,54E-32
X <sub>6CC1</sub>	-0,35112	5,07E-14
X <sub>6DS1</sub>	-0,05204	0,13383
X <sub>6DS2</sub>	-0,14940	5,95E-05
X <sub>6CC2</sub>	0,28723	6,30E-11
X <sub>6DS3</sub>	-0,02911	0,39955
X <sub>6CC3</sub>	0,24151	3,83E-09
X <sub>6CC4</sub>	0,05293	0,11222
X <sub>4</sub> *X <sub>4</sub>	-0,16468	0,00216
X <sub>1</sub> *X <sub>2acido</sub>	0,00386	0,85869
X <sub>1</sub> *X <sub>2libre</sub>	0,06952	0,00624
X <sub>1</sub> *X <sub>2basico</sub>	-0,07338	0,00244
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,04951	0,00339
X <sub>2acido</sub> *X <sub>3</sub>	-0,05754	0,00774
X <sub>2libre</sub> *X <sub>3</sub>	-0,00943	0,67351
X <sub>2basico</sub> *X <sub>3</sub>	0,06697	0,00263
X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,19353	4,08E-17
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC1</sub>	-0,21476	1,31E-07
X <sub>3</sub> *X <sub>6DS1</sub>	-0,02577	0,50120
X <sub>3</sub> *X <sub>6DS2</sub>	-0,07080	0,05665
X <sub>3</sub> *X <sub>6CC2</sub>	0,08658	0,02618

<b>Variable</b>	<b>Valor coeficiente</b>	<b>p-value</b>
$X_3 * X_{6DS3}$	0,05924	0,13541
$X_3 * X_{6CC3}$	0,16278	1,76E-05
$X_3 * X_{6CC4}$	0,00273	0,94584