Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**Volumen I**
Memoria

PROYECTO FINAL DE CARRERA

# "PLANTEAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DE EXPERIMENTOS ANALÍTICOS"

PFC presentado para optar al título de Ingeniería Técnica Industrial especialidad Química Industrial
por **Nil Puche Gonzalez**

Barcelona, 14 de Junio de 2012

Tutor proyecto: M. Eva Carral Mahia
Departamento de Ingeniería Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**Memoria**

# "PLANTEAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DE EXPERIMENTOS ANALÍTICOS"

PFC presentado para optar al título de Ingeniero Técnico Industrial especialidad Química Industrial
por **Nil Puche Gonzalez**

Barcelona, 14 de Junio de 2012

Tutor proyecto: M. Eva Carral Mahia
Departamento de Ingeniería Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

# ÍNDICE MEMORIA

Índice memoria .....1
Resumen .....5
Resum.....6
Abstract .....7
Objetivo .....8
Alcance .....9
**Capítulo 1: Introducción al diseño estadístico de experimentos .....10**
1.1. Introducción.....11
1.2. Métodos de experimentación .....12
1.2.1. ¿Cómo variar todo al mismo tiempo? .....13
**Capítulo 2: Diseños Factoriales $2^k$ .....15**
2.1. Introducción.....16
2.2. Diseños factoriales $2^2$ .....17
2.2.1. Cálculo de los efectos .....19
2.2.2. Estimación del error de un efecto .....23
2.2.3. Interpretación de los resultados .....26
2.2.4. Construcción de un algoritmo para el cálculo de los efectos .....28
2.2.5. Construcción del modelo estadístico.....31
2.3. Diseños factoriales $2^3$ .....36
2.3.1. Cálculo de los efectos .....37
2.3.2. Estimación del error de un efecto .....40
2.3.3. Interpretación de los resultados .....42
2.3.4. Construcción del modelo estadístico.....45
2.4. Diseños factoriales $2^4$ .....46
2.4.1. Cálculo de los efectos .....46
2.4.2. Estimación del error de un efecto .....50
2.4.3. Construcción del modelo estadístico.....52
**Capítulo 3: Métodos de Optimización.....54**
3.1. Superficie de respuestas.....55
3.1.1. Introducción .....55

3.1.2. Modelos polinómicos de superficies de respuestas ..... 58
3.2. Método Simplex ..... 61
3.2.1. Procedimiento ..... 61
3.2.2. Planteamiento ..... 62
**Capítulo 4: Estudio del uso de aminas para la eliminación de cobre en soluciones de cianuración ..... 63**
4.1. Introducción ..... 64
4.2. Evaluación de la eficiencia de las aminas ..... 65
4.3. Diseño factorial $2^2$ ..... 67
4.3.1. Cálculo de los efectos ..... 69
4.3.2. Estimación del error de los efectos ..... 71
4.3.3. Interpretación de los resultados ..... 73
4.3.4. Construcción del modelo estadístico ..... 75
4.4. Optimización simplex ..... 76
4.5. Conclusiones ..... 81
**Capítulo 5: Estudio y optimización del proceso de obtención de biodiesel ..... 83**
5.1. Introducción ..... 84
5.1.1. Ventajas ambientales ..... 84
5.1.2. Proceso de sintetización del biodiesel ..... 85
5.1.3. Materiales ..... 86
5.2. Estudio sobre el rendimiento de los catalizadores ..... 86
5.3. Diseño factorial $2^2$ ..... 89
5.3.1. Cálculo de los efectos ..... 91
5.3.2. Estimación del error de un efecto ..... 93
5.3.3. Interpretación de los resultados ..... 94
5.4. Modelo estadístico y Superficie de respuestas ..... 96
5.4.1. Cálculo de los parámetros con el método Simplex ..... 101
5.5. Optimización con gráficas de contorno ..... 105
5.5.1. Conclusiones ..... 112
**Capítulo 6: Evaluación económica ..... 114**
6.1. Estudio del uso de las aminas para la eliminación de cobre en soluciones de cianuración ..... 115
6.1.1. Coste del material de laboratorio ..... 115
6.1.2. Coste de los productos químicos: ..... 116
6.1.3. Coste de amortización: ..... 117
6.1.4. Coste de la energía eléctrica ..... 118

6.1.5. Coste del personal ..... 119
6.1.6. Coste total del proyecto ..... 120
6.2. Estudio y optimización del proceso de obtención del biodiesel ..... 121
6.2.1. Coste del material de laboratorio ..... 121
6.2.2. Coste de los productos químicos: ..... 121
6.2.3. Coste de amortización: ..... 122
6.2.4. Coste de la energía eléctrica ..... 123
6.2.5. Coste del personal ..... 124
6.2.6. Coste total del proyecto ..... 125
**Capítulo 7: Bibliografía ..... 126**
7.1. Referencias bibliográficas ..... 127
7.2. Bibliografía de Consulta ..... 127

# RESUMEN

En el presente proyecto se va a introducir la teoría del diseño estadístico de experimentos, y nos vamos a adentrar con más profundidad en los diseños factoriales completos. Este tipo de diseños, son de aplicación en sistemas en los que se desea estudiar la influencia que tienen *k* factores sobre una variable respuesta. Los diseños factoriales completos, son aquellos en los que los *k* factores pueden tomar varios niveles, y se contemplan todas las posibles combinaciones entre ellos. Este proyecto se va a centrar más concretamente en los diseños factoriales completos $2^k$, donde el número 2 indica que cada uno de los *k* factores toma 2 niveles diferentes. Se explicará la teoría correspondiente a estos diseños con la ayuda de varios ejemplos, explicando desde un diseño factorial en el que se estudia la influencia de 2 factores ($2^2$), hasta uno en el que se estudia la influencia de 4 factores ($2^4$).

También se van a introducir algunos métodos que nos ayudarán a encontrar modelos matemáticos que se ajusten al sistema, y algunas metodologías de optimización como la metodología de superficie de respuestas o el método simplex, para poder sacar el máximo partido de nuestros recursos.

Una vez introducidos todos estos conceptos, se va a proceder a realizar el estudio de dos casos diferentes, aplicando los conocimientos adquiridos. En primer lugar se va a realizar el estudio y optimización de una reacción química que consiste en la eliminación de cobre de una disolución para la posterior utilización de esta disolución en la industria para la extracción de oro y plata. El segundo caso de aplicación será el estudio y optimización del proceso de obtención de biodiesel. En ambos estudios se va a aplicar un diseño factorial completo $2^2$, pero en cada uno se va a aplicar una metodología diferente para realizar la optimización.

Dado que este es un proyecto puramente centrado en el diseño de experimentos y en el tratamiento de los datos obtenidos, la experimentación no ha sido realizada por nosotros, sino que la información referente a la misma se ha obtenido de artículos académicos realizados por diferentes universidades que han realizado los estudios correspondientes.

# RESUM

En el present projecte s'introduirà la teoria del disseny estadístic d'experiments i ens endinsarem amb més profunditat en els dissenys factorials complerts. Aquest tipus de dissenys, son d'aplicació en sistemes en els que es desitja estudiar la influencia que tenen *k* factors sobre una variable resposta. Els dissenys factorials complerts, són aquells en els que els *k* factors poden prendre diversos nivells, i es contemplen totes les possibles combinacions entre ells. Aquest projecte es centrarà més concretament en els dissenys factorials complerts $2^k$, on el número 2 indica que cada un dels factors pren 2 nivells diferents. S'explicarà la teoria corresponent a aquests dissenys amb l'ajuda de diversos exemples, explicant des de un disseny factorial en el que s'estudia la influència de 2 factors ($2^2$), fins a un en el que s'estudia la influència de 4 factors ($2^4$).

També s'han introduït alguns mètodes que ens ajudaran a trobar models matemàtics que s'ajustin al sistema, i algunes metodologies d'optimització com la metodologia de superfícies de resposta o el mètode simplex, per poder treure el màxim partit als nostres recursos.

Una vegada introduïts tots aquests conceptes, es procedirà a realitzar l'estudi de dos casos diferents, aplicant els coneixements adquirits. En primer lloc, es realitzarà l'estudi i optimització d'una reacció química que consisteix en l'eliminació de coure d'una dissolució per a la posterior utilització d'aquesta dissolució en la industria per a l'extracció d'or i plata. El segon cas d'aplicació serà la realització de l'estudi i optimització del procés d'obtenció de biodiesel. En ambdós casos s'aplicarà un disseny factorial complet $2^2$, però en cada un s'aplicarà una metodologia diferent per realitzar la optimització.

Donat que aquest és un projecte purament centrat en el disseny de experiments i en el tractament de les dades obtingudes, l'experimentació no ha sigut realitzada per nosaltres, sinó que la informació referent a la mateixa s'ha obtingut d'articles acadèmics realitzats per diferents universitats que han realitzat els estudis corresponents.

# ABSTRACT

In this Project, we will introduce the theory of the statistical design of experiments, and we will delve on the complete factorial design. This kind of designs, have application on systems where we wish to study the influence that *k* factors can have in a response variable. The complete factorial designs, are those where the *k* factors can take several levels, and all the combinations between all the levels are studied. This project will focus in the complete factorial designs $2^2$, where the number 2 indicates that all the factors will take 2 different levels. The theory corresponding to these designs will be explained with the help of several examples, we will explain from a design where we study the influence of 2 factors ($2^2$), to a design where we study the influence of 4 factors ($2^4$).

We will also introduce some methods that will help us to find out the mathematical model that describes the system properly, and some optimization methodologies like the response surface methodology or the *simplex* method in order to take the most of our resources.

Once we introduced all these concepts, we will proceed to make the study of two different systems, applying all the knowledge acquired. In the first place, we will make the study and optimization of a chemical reaction that consists on the elimination of cupper from a solution for the posterior utilization of the solution for the extraction of gold and silver. The second case of application will be the study and optimization of the process of obtaining biodiesel. In both studies we will use a complete factorial design $2^2$, but we will optimize each one with a different optimization methodology.

Since this is a project focused strictly in the statistical design of experiments and in the posterior data treatment, we will not perform the experiments. We will take all the necessary experimental data from academic articles made for universities, which made the corresponding studies.

# OBJETIVO

Al realizar un estudio experimental, la planificación del mismo es un factor muy importante y puede ser decisivo para obtener unos buenos resultados. Si se realizara un estudio experimental sin hacer una buena planificación, podría ser que la información obtenida al finalizar el estudio no fuera lo suficientemente buena, o incluso si lo fuera, lo más probable es que no se hubiera llegado hasta estos resultados con el mínimo número de experimentos necesarios. El hecho de aplicar métodos de diseño experimental como por ejemplo los diseños factoriales, nos ofrece una serie de ventajas a la hora de realizar un estudio de este tipo, ya que de una forma muy sencilla y estructurada, podemos obtener unos resultados que nos ofrecen información de calidad, realizando un número muy reducido de experimentos.

También se introducirán una serie métodos de optimización y tratamiento de datos, que nos darán las herramientas necesarias para, una vez realizada la experimentación, exprimir al máximo los resultados obtenidos para sacar toda la información posible.

El objetivo de este proyecto es introducirnos en la teoría de los diseños experimentales y optimización, y adquirir los conocimientos necesarios, para de esta manera, llegar a ser capaces de afrontar cualquier tipo de estudio experimental y poder construir un diseño sólido, que junto a un buen tratamiento de datos, nos ayude a encontrar la información deseada de una manera óptima.

# ALCANCE

Este proyecto está centrado exclusivamente en el diseño de experimentos y la posterior optimización de los sistemas en estudio. Por lo tanto, no se va a realizar ningún tipo de experimentación, los datos referentes a la misma se obtendrán de artículos académicos externos a este proyecto.

Se van a explicar los diseños factoriales $2^k$, aplicados al estudio de problemas analíticos. Estos diseños son muy sencillos de aplicar, y resultan una estrategia óptima cuando se estudian sistemas en los que se quiere evaluar la influencia de un número reducido de factores. Con la ayuda de estos diseños, se va a introducir un método para la obtención de modelos estadísticos que definen el sistema adecuadamente y nos permiten estudiarlo en más profundidad.

Además del modelo que se obtiene mediante el diseño factorial, también se explicará la metodología de superficie de respuestas, que nos proporciona modelos más complejos y que se adaptan mejor al sistema. Está metodología, es además una herramienta de optimización, que junto al método simplex, nos ofrece las herramientas necesarias para optimizar cualquier tipo de experimento analítico.

Una vez realizado el estudio teórico de las metodologías de diseño y de optimización, se harán dos estudios aplicando los conocimientos adquiridos. El hecho de estudiar dos casos diferentes nos permitirá introducir todas las metodologías introducidas en la teoría. En ambos casos se va a aplicar un diseño factorial $2^2$, pero en el primer estudio, se aplicará el método simplex para optimizar el sistema, y en el segundo se aplicará la metodología de superficie de respuestas.

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN AL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

# 1.1. Introducción

La experimentación juega un papel fundamental en prácticamente todos los campos de investigación y desarrollo. El objetivo de la experimentación es obtener información de calidad, información que permita desarrollar nuevos productos y procesos, comprender mejor un sistema (un proceso industrial, un procedimiento analítico,…) y tomar decisiones sobre como optimizarlo y mejorar su rendimiento, comprobar hipótesis científicas, etc.

Evidentemente esta experimentación se tiene que planificar cuidadosamente para que nos proporcione la información deseada. Esta planificación tiene que considerar dos aspectos relacionados con toda la experimentación, los costes y la fiabilidad de los resultados.

La experimentación normalmente es cara, por lo que un buen diseño de un experimento tiene que contemplar los costes, minimizando tanto los relacionados con el tiempo de experimentación como con los relacionados con los recursos (personal, productos,…). Por lo tanto, el diseño tendría que describir un modelo en el que con el menor número de experimentos, podamos obtener los resultados deseados.

Por otro lado, todo experimento tiene una incertidumbre en los resultados, nosotros obtenemos un valor ***y***:

$$y = \eta + \varepsilon \qquad (1.1)$$

Donde $\boldsymbol{\eta}$ es el valor verdadero (desconocido) y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es el error experimental, una contribución aleatoria, que varía cada vez que repetimos el experimento. Para rectificar esto, debemos diseñar nuestro modelo usando algunas herramientas estadísticas que nos ayudan a minimizar estos errores, obteniendo unos resultados lo más fiables posible.

Resumiendo, el objetivo del diseño estadístico de experimentos es básicamente obtener unos resultados lo más fiables posibles con el mínimo coste, es decir, optimizar el experimento para minimizar los costes y minimizar el error experimental.

## 1.2. Métodos de experimentación

Uno de los problemas más comunes en la investigación experimental nos lo encontramos cuando queremos evaluar la influencia que tiene una o más variables sobre otra variable de interés. Por ejemplo, en el estudio de una reacción química, nos puede interesar saber cómo puede afectar la variación de la temperatura o el catalizador usado en el rendimiento de la reacción. En términos estadísticos, se dice que estamos interesados en saber como la respuesta (rendimiento) depende de los factores. Este ejemplo puede ser un caso particular del esquema mostrado en la *figura 1.1*, donde un número de factores *K* ($F_1$, $F_2$, … , $F_k$) produce un número de respuestas *J* ($R_1$, $R_2$, … , $R_j$). El sistema en cuestión actúa como una función, desconocida en principio, que actúa sobre las variables de entrada (factores) y se obtienen las variables de salida (respuestas). El objetivo del experimentador es el de encontrar la función correspondiente, o al menos, una buena aproximación de la misma. Con este conocimiento será capaz de entender mejor la reacción en estudio. Y escoger mejores condiciones para el proceso.

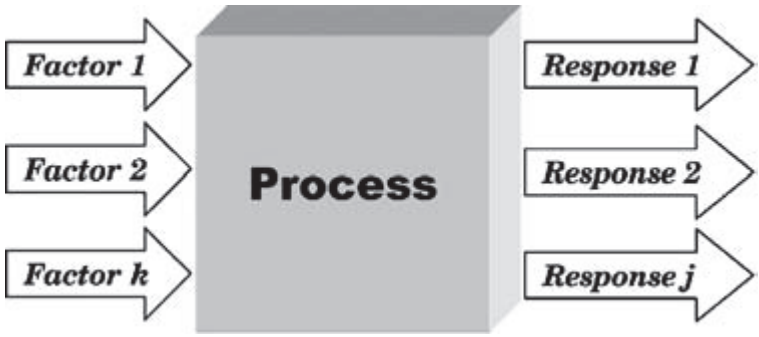


**Figura 1.1.** *Aquí Un sistema puede representarse como una función (en principio desconocida) que relaciona los valores de los factores (variables de entrada) con los de las respuestas (variables de salida).*

Lo primero que debemos tener en cuenta cuando planificamos un experimento, es decidir que variables son los factores y cuáles son las respuestas. En general los factores son aquellas variables que el experimentador puede controlar. Pueden ser cualitativas, como el tipo de catalizador, o cuantitativas, como la temperatura. La respuesta es la variable de salida en la que estamos interesados, la cual puede verse afectada (o no) al modificar los factores. También pueden ser cuantitativas o cualitativas dependiendo del experimento.

El método más tradicional de experimentación, el que surge de manera más intuitiva, es el de *variar-un-factor-cada-vez (VUFCV)*. Este consiste en, a partir de unas condiciones iniciales, realizar experimentos en los cuales todos los factores se mantienen constantes excepto el factor que se está estudiando, de esta forma la variación de la respuesta se puede atribuir a este factor, y por lo tanto, revela el efecto de dicho factor. Este procedimiento se repite para cada

uno de los factores. El problema de este método de experimentación, es que si en dos experimentos consecutivos se cambiaran dos o más factores, no sería posible saber si el cambio en la respuesta es debido al primero, al segundo, o a los dos a la vez. La *figura1.2*, ilustra el estudio del efecto de tres factores (A, B, C) sobre el rendimiento de una reacción química. El método *VUFCV* aplicado al factor A consiste en realizar un experimento a unos valores determinados de B y C pero a dos valores diferentes de A (puntos 1 y 2). La variación de la respuesta indica el efecto de A sobre el rendimiento. Los experimentos se repiten para los otros dos factores.

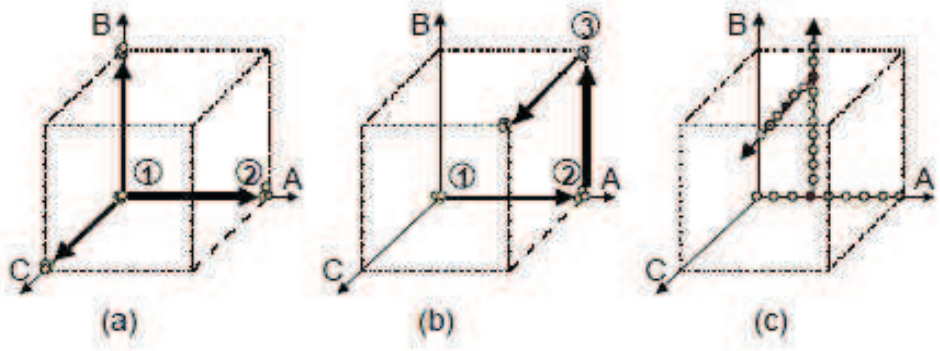


**Figura 1.2.** *Experimentación variando un factor cada vez. Cada punto es un experimento.*

Éste método, también se utiliza para encontrar cuales son los valores que optimizan la respuesta. Se experimenta en dos condiciones distintas (*Figura 1b* puntos 1 y 2) variando el factor A. Se escoge como valor óptimo de A el que proporciona la mejor respuesta, se fija este valor y se utiliza como nuevo punto de partida para estudiar el factor B (punto 3) y así sucesivamente. El incremento en variar cada factor depende de la precisión con la que se desee localizar el óptimo (*Figura 1c*).

Otros métodos de experimentación más complejos son los que nos proporcionan los diseños factoriales $2^k$. Estos son más eficientes, ya que contemplan poder variar más de un factor a la vez en cada observación, de manera que nos pueden proporcionar la información necesaria en un menor número de experimentos.

### *1.2.1. ¿Cómo variar todo al mismo tiempo?*

Para optimizar procesos de fabricación, condiciones de reacción y métodos de análisis entre otros, es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan. A menudo esta información no está disponible y se genera experimentando. Primero se recogen en una lista todas las variables que podrían influir en la respuesta. A continuación, se realizan una serie de experimentos en los cuales se fijan las variables que no interesa

modificar, se anota el valor de las que no se pueden controlar, y se varían las restantes. Finalmente, se obtiene la información comparando la variación de la respuesta entre experimentos.

El elevado coste de la experimentación y las limitaciones de tiempo obligan a ejecutar sólo los experimentos imprescindibles. Y el método tradicional de variar-un-factor-cada-vez no suele ser la mejor opción. Puede implicar más experimentos de los necesarios y, a pesar de ello, proporcionar sólo información parcial. Por ejemplo, no mostraría si existe interacción entre factores. Las interacciones suelen ser muy corrientes y a veces son los efectos más importantes, por lo que conocerlas es imprescindible para comprender el comportamiento de muchos sistemas.

El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca. Aquí introduciremos el diseño factorial completo $2^k$.

El diseño factorial completo $2^k$ describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen *k* factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos. Estos experimentos están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos. Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos (y por tanto, con el menor coste) y con la menor incertidumbre posible (porque los errores aleatorios de las respuestas se promedian).

# CAPÍTULO 2: DISEÑOS FACTORIALES $2^K$

# 2.1. Introducción

A continuación estudiaremos los diseños factoriales de dos niveles o diseños factoriales $2^k$. Estos diseños pueden ser muy útiles en investigaciones preliminares, cuando queremos saber si ciertos factores afectan a la respuesta o no, y de qué manera, pero aun no estamos interesados en investigarlos en mucho detalle. Son diseños muy simples de llevar a cabo y se pueden ampliar a un diseño más sofisticado muy fácilmente si deseáramos conocer en más detalle la relación entre la respuesta y algunos factores. Por otro lado, si consideramos un número relativamente elevado de factores, es muy probable que algunos de ellos no tengan una influencia significante en la respuesta. En este caso, hacer un diseño factorial completo, sería una pérdida de tiempo, dinero y esfuerzo. La mejor estrategia a seguir en estos casos, es averiguar cuáles de los factores en cuestión son relevantes y merece la pena estudiar. Esto lo podríamos conseguir mediante un diseño factorial fraccionado.

Para realizar un diseño factorial debemos empezar especificando los niveles a los cuales vamos a estudiar cada factor, estos son los valores de los factores que vamos a tomar en los experimentos posteriores. Utilizando el ejemplo anterior, en la reacción química podríamos querer estudiar la temperatura a cuatro niveles, 50, 60, 70, y 80ºC y el catalizador a tres niveles, A, B o C. Para llevar a cabo el diseño experimental, debemos realizar experimentos para cada una de las posibles combinaciones entre los dos factores. Cada uno de los conjuntos de niveles (por ejemplo: 60ºC y el catalizador tipo A), es un experimento a realizar. Con cuatro niveles para el primer factor y tres para el segundo, como en el ejemplo, en total necesitaríamos 4 x 3 = 12 experimentos diferentes, y al diseño se le llamaría 4 x 3 factorial. En general si hay $n_1$ niveles para el factor **1**, $n_2$ niveles para el factor **2**, … , y $n_k$ niveles para el factor **k**, el diseño resultante es un diseño $n_1$ x $n_2$ x … x $n_k$ factorial, lo cual significa que ese es el mínimo numero de experimentos que se necesitan para llevar a cabo un diseño factorial completo.

Para estudiar el efecto de cualquier factor sobre una variable repuesta, tenemos que cambiar su nivel y observar las consecuencias de la variación sobre la respuesta. Para poder hacer esto, el factor en cuestión, debe tener como mínimo 2 niveles. Por lo tanto, el diseño más simple es aquel en que cada factor a estudiar tiene solamente 2 niveles.

Para k factores, es decir, *k* variables a estudiar controladas por el experimentador, un diseño completo factorial a dos niveles requiere 2 x 2 x ⋯ x 2 = $2^k$ experimentos diferentes, y se le llama diseño factorial completo $2^k$.

# 2.2. Diseños factoriales $2^2$

Vamos e empezar estudiando el caso más sencillo de todos. Como hemos mencionado, el diseño factorial más simple, es aquel en el que solo se estudian los factores a 2 niveles diferentes, es decir, el diseño factorial $2^k$ , pero dentro de este grupo, el más sencillo es aquel en el que solo se estudian 2 factores, es decir, que *k=2*, ya que si estuviéramos interesados en estudiar el efecto de un solo factor, no necesitaríamos usar un diseño factorial, podríamos usar un diseño mucho más simple.

En este apartado vamos a estudiar el efecto que tiene el hecho de aumentar la temperatura y cambiar el tipo de catalizador sobre el rendimiento de una reacción química.

Este simple ejemplo nos permitirá introducir una serie de conceptos fundamentales que más adelante vamos a aplicar a ejemplos más complejos.

Empezaremos seleccionando los niveles de los factores: vamos a estudiar la temperatura a 40 y 60ºC, y vamos a usar dos tipos diferentes de catalizador, A y B. Este es un ejemplo ficticio, por lo que hemos seleccionado los valores arbitrariamente, pero en un caso real, deberíamos basar nuestras decisiones en nuestros conocimientos sobre el sistema en estudio y pensarlo a fondo antes de decidir que niveles deben ser investigados. La *Tabla 2.1* muestra los dos factores escogidos y el dominio experimental.

**Tabla 2.1.** *Factores y dominio experimental.*

| **Factores** | **Dominio experimental** | |
|---|---|---|
| | Nivel (-) | Nivel (+) |
| x1: Temperatura (ºC) | 40 | 60 |
| x2: Catalizador | A | B |

Esta tabla también muestra la notación codificada más habitual para factores: se asigna el valor –1 al extremo inferior del dominio experimental y el valor +1 al extremo superior. Para simplificar a menudo sólo se indican – y +. En el caso de factores cualitativos, como el catalizador en nuestro ejemplo, también se les pueden asociar signos a los dos niveles. En nuestro caso hemos asociado el signo + al catalizador B y el signo – al catalizador A. Esta decisión se toma arbitrariamente y no afecta a las conclusiones de nuestro experimento.

Es necesario definir la correspondencia entre variables reales y codificadas porque el diseño de experimentos describe la experimentación óptima empleando variables codificadas sin dimensión. De este modo las herramientas matemáticas y estadísticas son generales y se pueden aplicar a cada problema concreto.

Para realizar el diseño experimental, debemos llevar a cabo experimentos y anotar las respuestas para las cuatro posibles combinaciones de los niveles elegidos: (40ºC, A), (40ºC, B), (60ºC, A) Y (60ºC, B). La *Tabla 2.2* muestra la lista de todas las posibles combinaciones, y se le llama matriz de diseño.

**Tabla 2.2.** *Matriz de diseño. Plan de experimentación y respuestas observadas.*

| | **Matriz de experimentos** | | **Plan de experimentación** | | **Rendimiento (%)** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T | C | Temperatura (ºC) | Catalizador | Respuesta 1 | Respuesta 2 | Promedio |
| 1 | - | - | 40 | A | 57 | 61 | 59 |
| 2 | + | - | 60 | A | 92 | 88 | 90 |
| 3 | - | + | 40 | B | 55 | 53 | 54 |
| 4 | + | + | 60 | B | 66 | 70 | 68 |

La matriz de experimentos se concreta para nuestro estudio sustituyendo los valores + y – de las variables codificadas por los valores de las variables reales. Así se obtiene el plan de experimentación (*Tabla 2.2*), que comprende, de forma estructurada y fácilmente comprensible, la lista de experimentos a realizar. Por ejemplo, el experimento 1 se realizará a 40ºC y con el catalizador A.

Antes de llevar a cabo los experimentos hay que comprobar que todos parecen factibles. Si alguno corresponde a una combinación de factores que no es de interés económico o es imposible llevarlo a la práctica, se puede reemplazar por otro que complete el diseño con la mínima pérdida de calidad.

A continuación se realizan los experimentos y se anotan las respuestas observadas en la tabla. Se puede observar que todos los experimentos se han hecho por duplicado, produciendo un total de ocho respuestas. Gracias a esto, podemos estimar el error experimental que hemos cometido en cada uno de los experimentos. El tamaño del error será importante para decidir si el cambio producido en las respuestas es debido al cambio de los factores, o simplemente al error experimental.

### 2.2.1. Cálculo de los efectos

Observando las respuestas obtenidas, podemos aplicar una serie de herramientas estadísticas que nos ayudan a ver el efecto que tienen los cambios realizados en los factores sobre el rendimiento:

- Valor promedio:

Para empezar, aunque no corresponda a un efecto de los factores, podemos calcular el valor promedio de todas las respuestas. Este nos puede servir como un valor de referencia. Lo podemos calcular con la siguiente expresión:

$$\overline{Y} = \frac{\overline{y_1} + \overline{y_2} + \overline{y_3} + \overline{y_4}}{4} \qquad (2.1)$$

Siendo $\overline{Y}$ el valor promedio de todas las respuestas y $\overline{y_i}$ el promedio de la respuesta en el i-ésimo experimento. Calculamos el valor promedio para nuestro experimento:

$$\overline{Y} = \frac{59 + 90 + 54 + 68}{4}$$

El promedio indica alrededor de qué valor están distribuidas las respuestas. Si ningún factor tuviera efecto, esta distribución sería debida a la incertidumbre experimental. $\overline{Y}$ es también el valor predicho en el centro del dominio experimental (cuando $x_1 = 0$ y $x_2 = 0$) si el fenómeno se comporta linealmente.

- Efecto principal de los factores:

El efecto principal de cada factor indica la variación promedio sobre la respuesta cuando cambia ese factor.

La expresión general para calcular el efecto principal de la temperatura es:

$$T = \frac{\left(\overline{y_2} - \overline{y_1}\right) + \left(\overline{y_4} - \overline{y_3}\right)}{2} \tag{2.2}$$

Y aplicando la ecuación a nuestro ejemplo:

$$T = \frac{(90-59)+(68-54)}{2} = \frac{31+14}{2} = 22.5\%$$

Este valor indica que al variar la temperatura del nivel inferior al nivel superior (de 40ºC a 60ºC) el rendimiento de la reacción aumenta en un 22.5% en promedio. Sin embargo, esta información es incompleta ya que no sabemos si existe una interacción entre los factores que también influya en la respuesta, lo cual vamos a estudiar más adelante.

También podemos expresar la ecuación de la forma:

$$T = \frac{\left(\overline{y_2} + \overline{y_4}\right)}{2} - \frac{\left(\overline{y_1} + \overline{y_3}\right)}{2} \tag{2.2.a}$$

Y teniendo en cuenta que $(\bar{y}_2 + \bar{y}_4)$ corresponden al nivel superior (+), y $(\bar{y}_1 + \bar{y}_3)$ corresponden al nivel inferior (-) de la temperatura, observar que el efecto principal de la temperatura (T) es la diferencia entre la respuesta media en el nivel superior (+) y la respuesta media en el nivel inferior (-).

$$T = \overline{y_+} - \overline{y_-} \tag{2.3}$$

Esta expresión es válida para cualquier efecto principal en un diseño factorial completo $2^k$, y se puede considerar como una definición alternativa del mismo.

Para el catalizador, los experimentos 3 y 4 corresponden al nivel superior, y los experimentos 1 y 2 al nivel inferior, por lo tanto, de acuerdo con la ecuación *2.3* el efecto principal del catalizador es:

$$C = \overline{y_+} - \overline{y_-} = \frac{\left(\overline{y_3} + \overline{y_4}\right)}{2} - \frac{\left(\overline{y_1} + \overline{y_2}\right)}{2} = \left(\frac{54-68}{2}\right) - \left(\frac{59-90}{2}\right) = -13.5\% \tag{2.4}$$

Vemos que en este caso, el efecto es negativo. Esto es debido a nuestra decisión de asignar el nivel superior (+) al catalizador *B* y el nivel inferior (-) al catalizador *A.* Este efecto nos indica que al cambiar del catalizador *B* al *A*, disminuye el rendimiento en un 13.5%. Si hubiéramos invertido nuestra decisión en la elección de los niveles, siendo *A* el nivel superior y *B* el nivel inferior, el efecto calculado sería $C = +13.5\%$**.** En la práctica la conclusión es la misma: hay una diferencia entre los rendimientos obtenidos usando los dos catalizadores, y los resultados obtenidos con el catalizador *B* son de media un 13.5% más bajos que los obtenidos con el catalizador *A*.

Sin embargo, al igual que con el efecto principal de la temperatura, esta información es incompleta, y debemos estudiar más a fondo todos los efectos antes de sacar ninguna conclusión.

- Efecto de interacción entre los factores:

El efecto de interacción entre la temperatura y el catalizador, es la última información que podemos obtener.

Existe interacción entre los factores cuando el efecto de un factor depende de que valor tome el otro factor. Aplicando este concepto a nuestro ejemplo, vemos que cuando usamos el catalizador tipo A y elevamos la temperatura de 40 a 60ºC (*experimentos 1 y 2*), el rendimiento se incrementa del 59% al 90%, esto es un incremento del 31% (90%-59%), pero utilizando el catalizador tipo B (*experimentos 3 y 4*), cuando hacemos el mismo cambio en la temperatura, el rendimiento solo se incrementa en un 68%-54%=14%. Eso nos muestra que el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de la reacción depende del tipo de catalizador que se esté usando. Por otro lado, el efecto del catalizador también depende del nivel de la temperatura. A 40 ºC (*experimentos 1 y 3*) el cambio de catalizador de A a B disminuye el rendimiento en un 5% (59%-54%), mientras que a 60ºC (*experimentos 2 y 4*), el rendimiento disminuye en un 22% (90%-68%).

Vemos que el efecto de la temperatura es de +31% usando el catalizador A, pero disminuye hasta +14% cuando usamos el catalizador *B*. Podríamos decir que no existe interacción entre los factores si estos dos valores fueran iguales, por lo tanto podemos medir la interacción con la diferencia de estos valores. El efecto de la interacción entre los dos factores, lo podemos definir entonces, como la mitad de la diferencia entre los dos efectos principales de un factor. Usando ***T x C*** para representar este efecto, o simplificado ***TC***, podemos escribir:

$$T \times C = TC = \frac{14 - 31}{3} = -8{,}5\%$$

Hemos obtenido el valor, restando el efecto ***T*** correspondiente al nivel inferior de catalizador (que es *A* según nuestra convención de signos), al valor

correspondiente al nivel superior del catalizador (B), de manera que podemos escribir de forma general:

$$TC = \frac{\left(\overline{y_4} - \overline{y_3}\right)}{2} - \frac{\left(\overline{y_2} - \overline{y_1}\right)}{2} = \frac{\left(\overline{y_1} + \overline{y_4}\right)}{2} - \frac{\left(\overline{y_2} + \overline{y_3}\right)}{2} \qquad (2.5)$$

En las ecuaciones (*2.2*), (*2.4*) y (*2.5*), podemos ver que en el cálculo de cada efecto contribuyen todas las respuestas observadas. Cada efecto es la diferencia entre dos promedios, la mitad de las respuestas contribuyen a una media, y la otra mitad, a la otra. Esta es una característica importante de los diseños factoriales completos de dos niveles, todos los valores de las respuestas son usados para el cálculo de todos los efectos.

**Interpretación geométrica de los efectos**

Podemos interpretar geométricamente los efectos que acabamos de calcular. Para hacerlo, representamos el diseño en un sistema de coordenadas cartesianas, con un factor en cada eje. Como solo tenemos dos factores, lo representaremos en un sistema de dos dimensiones. Escogiendo las escalas de los ejes apropiadamente, podemos representar los cuatro puntos estudiados en los vértices de un cuadrado, como podemos ver en la *figura 2.1*. En los gráficos vemos que los efectos principales de los factores son los contrastes (la diferencia entre las medias) de los valores situados en las aristas opuestas y perpendiculares al eje del factor correspondiente, como muestran las *figuras 2.1.a* (efecto del catalizador) y *2.1.b* (efecto de la temperatura). Por otro lado, el efecto de interacción entre factores corresponde al contraste entre las diagonales, donde se considera positiva la diagonal que une los experimentos (--) y (++), *figura 2.1.c*. Fue por eso que para calcular el efecto de la interacción, dividimos la diferencia entre 2, de esa manera también lo podemos interpretar geométricamente como una diferencia entre medias.

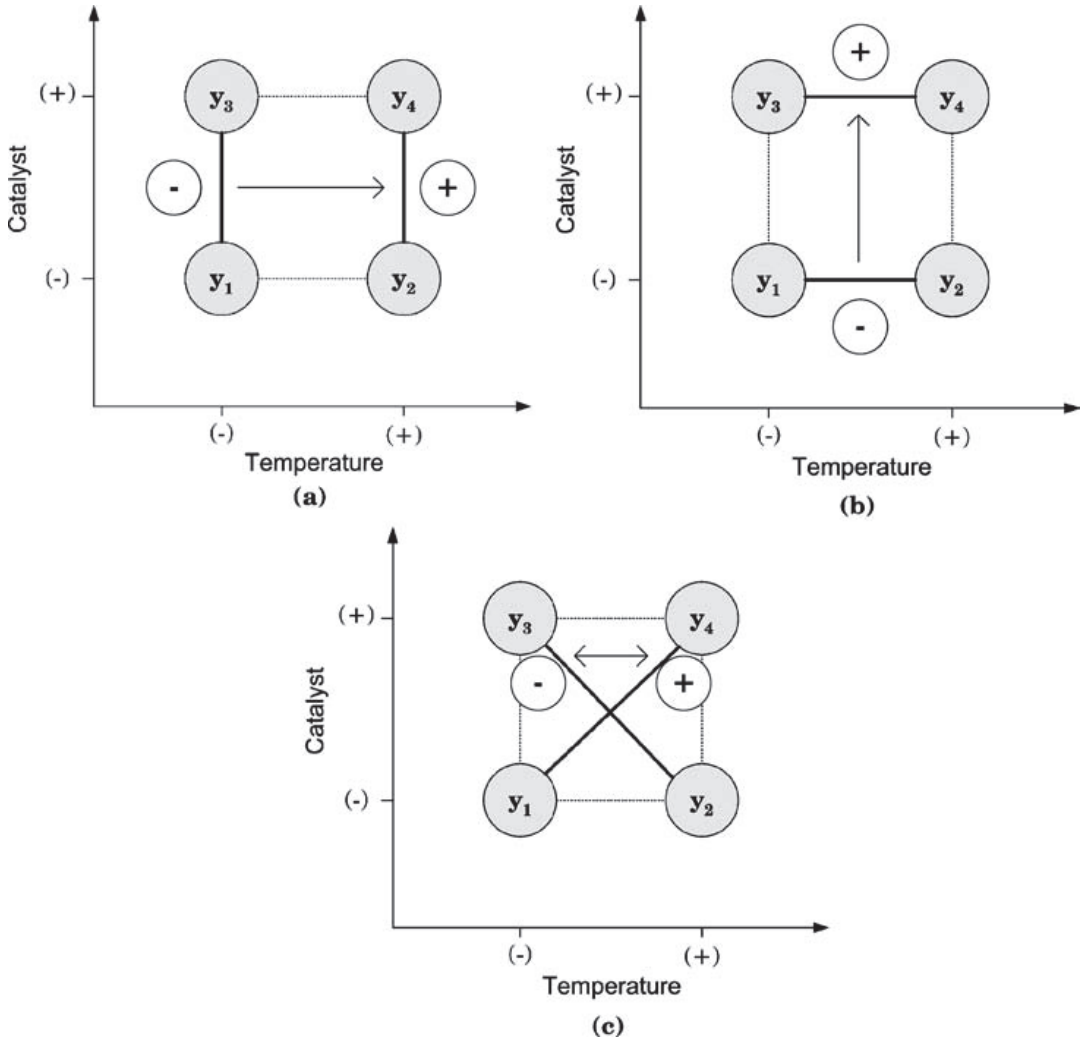


**Figura 2.1.** *Interpretación geométrica de los efectos de un diseño factorial $2^2$. Los efectos principales son contrastes entre los lados opuestos (a) y (b), y el efecto de interacción es el contraste entre dos diagonales (c).*

### *2.2.2. Estimación del error de un efecto*

Los experimentos de *la tabla 2.2* se realizaron por duplicado, para que de esta manera podamos estimar el error experimental, y usando este valor, evaluar los resultados estadísticos de los efectos. Para calcular este error correctamente, debemos realizar las repeticiones de los experimentos como si fueran experimentos independientes, es decir, deben realizarse de principio a fin incluyendo todos los pasos del experimento, desde la limpieza del material hasta el fin de la reacción. Esto es muy importante, ya que de esta manera nos aseguramos de que los resultados incluyen toda la variabilidad del proceso. Si no

lo hiciéramos de esta manera, y por ejemplo realizáramos los dos experimentos con los mismos valores de los factores seguidamente y sin limpiar el material, una parte de la variabilidad del proceso no estaría incluida en los resultados, y el error experimental obtenido sería menor del que realmente es. Este error nos podría llevar a concluir que ciertos efectos son estadísticamente significantes, cundo en realidad no lo son.

Otra medida que debemos tomar para asegurarnos de la fiabilidad de los resultados, es llevar a cabo los experimentos en orden aleatorio, para asegurarnos de que no influyen en los resultados factores externos y que no podemos controlar. Por ejemplo, si la reacción se viera afectada por la luz, y realizáramos todos los experimentos con el catalizador *A* a la luz del día, y con el catalizador *B* durante la noche, estaríamos confundiendo el efecto de la luz con el efecto del catalizador. Realizando los experimentos en orden aleatorio minimizamos este problema, ya que, de esta manera, la probabilidad de que algún factor externo afecte a la respuesta será la misma para todas las respuestas, y su influencia en los efectos calculados se anula. Por lo tanto, los números asociados a cada experimento en la *tabla 2.2*, no corresponde al orden de los experimentos, es simplemente una manera de identificar cada combinación de niveles.

También es importante que las réplicas de los experimentos realizados reflejen la variabilidad del proceso en todo el rango estudiado, no solo en cierta combinación de niveles. Por eso, si no fuera posible realizar todas las repeticiones del diseño, debemos escoger los experimentos que vamos a repetir con tal de que abarquen la máxima porción del rango estudiado posible. Esto no suele ser un problema cuando solo tenemos cuatro experimentos en nuestro diseño, pero como mayor se haga el diseño y más factores se estudien, mas difícil se hace estudiarlo en todo el rango.

Estudiando las repeticiones de los experimentos podemos calcular una estimación del error experimental. Los rendimientos observados en el experimento numero 1, fueron 57% y 61%, y como en principio los dos experimentos son replicas exactas, la diferencia entre los dos se debe exclusivamente al error experimental. Así que podemos tomar la varianza de este par de valores, que es 8, como una estimación de la varianza de toda la población de posibles experimentos con esta combinación de los factores. A partir de estas estimaciones, podemos combinar la información de todos los experimentos para obtener una estimación con más grados de libertad.

Cada uno de los experimentos se ha hecho por duplicado, por lo tanto, nos proporciona una estimación de la varianza con solo 1 grado de libertad. Podemos obtener una estimación con más grados de libertad combinando todas varianzas estimadas a partir de cada par de respuestas. Cuando el número de repeticiones es el mismo para cada experimento, la estimación de la varianza en todo el rango estudiado, es simplemente la mediana aritmética del conjunto de las varianzas observadas para cada experimento. Si cada experimento se repite $n_i$ veces, y hay $m$ experimentos diferentes, podemos calcular la varianza con la siguiente expresión:

$$s^2 = \frac{v_1 \cdot s_1^2 + v_2 \cdot s_2^2 + \cdots + v_m \cdot s_m^2}{v_1 + v_2 + \cdots + v_m} \tag{2.6}$$

Donde $v_i = n_i - 1$ , son los grados de libertad de la varianza estimada en el i-ésimo experimento $(s_i^2)$. De manera que a partir de las varianzas obtenidas de cada experimento, que son 8, 8, 2 y 8 respectivamente:

$$s^2 = \frac{(1\times 8)+(1\times 8)+(1\times 2)+(1\times 8)}{1+1+1+1} = \frac{8+8+2+8}{4} = 6.5$$

Y calculando la raíz cuadrada de este valor, obtenemos la estimación de la desviación estándar en la región estudiada, que corresponde al error estándar de nuestros valores:

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{6.5} = 2.55\% \tag{2.7}$$

Una vez obtenida la varianza y la desviación estándar de las respuestas podemos calcular la varianza que tienen los efectos mediante la siguiente expresión:

$$\hat{V} = \sum_i a_i^2 \times \sigma_i^2 = \sigma_v^2 \tag{2.8}$$

Cada efecto calculado es una combinación lineal de los cuatro valores $\bar{y}_i$ con un coeficiente $a_i$ igual a $+1/2$ o $-1/2$ . Debido a que cada replica se realiza de forma completamente independiente del otro experimento con los mismos valores de los factores, y que el orden de los experimentos es aleatorio, los valores de los efectos obtenidos deberían ser estadísticamente independientes. Por lo tanto, si asumimos que los efectos tienen la misma varianza de la población, podemos aplicar la *ecuación 2.8* con un valor de $a_i = 1/4$ para calcular la varianza de un efecto:

$$\hat{V}(efecto) = \left(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}\right)\sigma_v^2 = \sigma_v^2$$

Teniendo en cuenta que cada valor $\bar{y}_i$ es el promedio de dos observaciones independientes, podemos decir que la varianza asociada al valor promedio es la mitad de la varianza de cada respuesta individual. Por lo tanto, usando el valor estimado $s^2$ en lugar de $\sigma^2$, podemos obtener una estimación con cuatro grados de libertad del error estándar de un efecto en nuestro experimento:

$$s(efecto) = \sqrt{\frac{\sigma^2}{2}} = 1.80\%$$

Otra manera de calcular el error de un efecto es utilizando la *ecuación 2.3*, que nos dice que todo efecto es la diferencia entre las medias aritméticas de las respuestas obtenidas con el valor superior del factor y la de las obtenidas con el valor inferior. Así que podemos escribir:

$$\hat{V}(efecto) = \hat{V}(\bar{y}_+ - \bar{y}_-) = \hat{V}(\bar{y}_+) + \hat{V}(\bar{y}_-) = \frac{s^2}{4} + \frac{s^2}{4} = \frac{s^2}{2}$$

### *2.2.3. Interpretación de los resultados*

**Tabla 2.3.** *Estimación de los efectos con sus respectivos errores estándar en un diseño factorial $2^2$.*

| **Efecto** | **Estimación ± error** |
|---|---|
| Valor promedio ( $\bar{y}$ ) | 67,75 ± 0,90 |
| Efecto de la temperatura (T) | 22,5 ± 1,80 |
| Efecto del catalizador (C) | -13,5 ± 1,80 |
| Efecto de interacción (TC) | -8,5 ± 1,80 |

En la *tabla 2.3* tenemos los valores obtenidos de los efectos de nuestro diseño factorial con su correspondiente error experimental, como se puede observar, el error experimental del valor promedio es la mitad del error estándar de los efectos.

Lo primero que tenemos que hacer con los valores obtenidos, es seleccionar solo los efectos que son significativamente grandes como para interpretarlos, ya que si alguno de los cálculos nos da un efecto relativamente pequeño, ese valor podría ser debido únicamente al error experimental, y por lo tanto no ser representativo de dicho efecto. Para hacer esta selección podemos construir un intervalo de confianza usando una distribución t de Student (*expresión 2.9*) y

seleccionar únicamente los efectos cuyo valor sea superior al incremento aplicado para formar el intervalo.

$$\hat{\mu} - t_v \times s(efecto) < \hat{\mu} < \hat{\mu} + t_v \times s(efecto) \tag{2.9}$$

Para aplicar esta expresión, tomaremos un nivel de confianza del 95%, y teniendo en cuenta que el error calculado tiene 4 grados de libertad, el valor de *t* es igual a 2.776:

$$t_4 \times s(efecto) = 2.776 \times 1.80\% = 5.0\%$$

De modo que solo los efectos con valores mayores al 5.0% deben ser considerados. Aplicando este criterio a nuestros valores obtenidos, vemos que todos los efectos son mayores a este porcentaje, lo que significa que todos los efectos realmente existen, y nuestros cálculos no son fruto del error experimental.

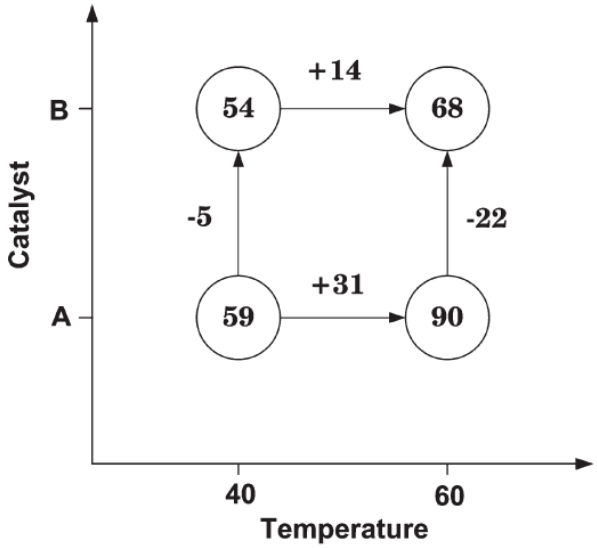


**Figura 2.2.** *Diagrama de los resultados obtenidos. Los valores en los vértices del cuadrado son los promedios de las respuestas obtenidas para cada combinación de los factores.*

Debido a que los efectos de interacción entre los dos factores son significativos, debemos interpretar sus efectos conjuntamente. La mejor manera de hacerlo es dibujando un diagrama en el que se representan los valores promedios de cada

experimento donde cada eje corresponde a los valores de un factor, y ajustando los valores de cada eje con tal de que obtengamos un cuadrado, como en la *figura 2.2*. Examinando el diagrama podemos concluir que:

- Un aumento en la temperatura incrementa el rendimiento de la reacción, pero este efecto es mucho más elevado cuando usamos el catalizador tipo A que cuando usamos el de tipo B (+31% con el catalizador A y +14% con el B).
- Cambiar del catalizador A al B disminuye el rendimiento de la reacción, pero este efecto es mucho más pronunciado a 60ºC (-22%) que a 40ºC (-5%).
- El rendimiento más alto se obtiene al usar el catalizador del tipo A a 60ºC, obteniendo un rendimiento promedio del 90%.

### *2.2.4. Construcción de un algoritmo para el cálculo de los efectos*

Todos los cálculos realizados en este ejemplo son cálculos muy simples que se pueden realizar sin ningún tipo de dificultad, y sin prácticamente dar lugar a error, incluso haciéndolos manualmente. Esto puede hacernos pensar que este tipo de cálculos siempre son simples, pero no es así. Este procedimiento, a medida que aumentamos el número de factores que queremos someter a estudio, se hace mucho más laborioso, y por lo tanto, mucho más susceptible a que se cometa algún error en los cálculos. Sin embargo, podemos utilizar un procedimiento alternativo que nos permite calcular cualquier tipo de efecto en un diseño factorial con poca dificultad, sin importar cual sea el tamaño del diseño.

**Tabla 2.4.** *Operaciones de cálculo de los efectos.*

| Efecto | Operación | Estimación + error |
|---|---|---|
| Valor promedio | (+y1+y2+y3+y4)/4 | 67,75 + 0,90 |
| T | (-y1+y2-y3+y4)/2 | 22,5 + 1,80 |
| C | (-y1-y2+y3+y4)/2 | -13,5 + 1,80 |
| TC | (+y1-y2-y3+y4)/2 | -8,5 + 1,80 |

La *tabla 2.4* muestra todas las operaciones que hemos llevado a cabo para calcular cada uno de los efectos. Hemos ordenado las respuestas en cada operación, poniéndolas en el mismo orden de los experimentos que muestra la *tabla 2.2*.

El orden en el que se suman y restan las respuestas viene dado por la matriz de los efectos (también llamada matriz del modelo) de *la Tabla 2.5*. Esta matriz

codificada tiene tantas filas como experimentos, y tantas columnas como efectos se estimarán. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna y multiplicando el resultado por un coeficiente igual a $1/2^{K-1}$ para todos los efectos menos para el promedio, donde el coeficiente será igual a $1/2^{K}$.

**Tabla 2.5.** *Matriz de los efectos.*

| Promedio | T | C | TC |
|---|---|---|---|
| + | - | - | + |
| + | + | - | - |
| + | - | + | - |
| + | + | + | + |

Esta matriz la podemos obtener directamente de la matriz de experimentos (*tabla 2.2*). En primer lugar cogemos todas las combinaciones de los factores, y sus codificaciones:

| T | C | | T | C |
|---|---|---|---|---|
| 40 | A | | - | - |
| 60 | A | = | + | - |
| 40 | B | | - | + |
| 60 | B | | + | + |

Ahora podemos aumentar esta matriz añadiendo dos columnas, una, que será la primera, con todos los signos positivos, y otra, que será la última, que sus signos son el producto, elemento por elemento, de los signos en las columnas T y C. Esto nos da una matriz 4 x 4 que será igual a la matriz de los efectos.

| M | T | C | TC |
|---|---|---|---|
| + | - | - | + |
| + | + | - | - |
| + | - | + | - |
| + | + | + | + |

Para hacer el cálculo los efectos, solo tenemos que escoger la columna apropiada, aplicar los signos a las correspondientes respuestas y multiplicar el resultado por el coeficiente adecuado para cada efecto. Si hacemos estas operaciones, obtendríamos las expresiones que muestra la *tabla 2.4*.

Por otro lado, podemos calcular el valor de los efectos de una forma más directa usando una única expresión matricial. Si expresamos la matriz de los efectos de la manera:

$$\begin{vmatrix} + & - & - & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & + & + & + \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{vmatrix}$$

Cada efecto viene dado por el producto escalar del vector apropiado de la matriz por el vector con los valores de las respuestas, y multiplicado por el coeficiente correspondiente a dicho efecto. Así que por ejemplo, si queremos calcular el efecto del catalizador, cogemos la tercera columna de la matriz de los efectos y la multiplicamos por la matriz formada por las respuestas y por el coeficiente correspondiente, que es en este caso: $1/2^{k-1}=1/2^{2-1}=1/2$.

$$C = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & -1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 59 \\ 90 \\ 54 \\ 68 \end{bmatrix} = -13.50\%$$

Si expresamos los vectores de la siguiente manera,

$$Xc = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \end{bmatrix} \quad ; \quad Y = \begin{bmatrix} 59 \\ 90 \\ 54 \\ 68 \end{bmatrix}$$

Podemos determinar el efecto del catalizador mediante la expresión:

$$C = \frac{1}{2^{k-1}} Xc^{t} \cdot y \qquad (2.10)$$

Donde $\boldsymbol{X_c^t}$ es el vector fila que obtenemos haciendo el transpuesto del vector columna $\boldsymbol{X_c}$.

Para el caso general de un diseño factorial $2^k$, con la expresión *2.10,* y usando un software para hacer todos los cálculos algebraicos, podríamos calcular todos los

efectos muy fácilmente. Si tomamos la matriz de los efectos entera, la llamaremos ***X***, los efectos serian, sin tener en cuenta los coeficientes, los elementos resultantes del producto $\boldsymbol{X^t y}$, el cual es un vector columna. Para nuestro ejemplo:

$$X^t y = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 59 \\ 90 \\ 54 \\ 68 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 271 \\ 45 \\ -27 \\ -17 \end{bmatrix}$$

Y multiplicando los resultados por los coeficientes correspondientes, que en este caso son 1/2 para todos los efectos menos para el promedio, que es 1/4:

$$\begin{bmatrix} M \\ T \\ C \\ TC \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 67.75 \\ 22.50 \\ -13.50 \\ -8.50 \end{bmatrix}$$

### *2.2.5. Construcción del modelo estadístico*

En el algoritmo que hemos usado para calcular los efectos, los valores reales de los factores son substituidos por +1 y -1. Este cambio se hace para trabajar con unas variables estándar que podamos aplicar a cualquier problema, y no simplifica los cálculos. Para transformar los valores reales de los factores en estas nuevas variables, por ejemplo con los valores de la temperatura 40ºC y 60ºC a -1 y +1, debemos restarle a cada uno de los valores el promedio de los dos, y dividirlo entre la mitad del rango que forman, es decir, la diferencia entre el valor del nivel superior y el del nivel inferior:

- Codificación nivel inferior:

$$\frac{40-50}{(60-40)/2} = \frac{-10}{10} = -1$$

- Codificación nivel superior:

$$\frac{60-50}{(60-40)/2} = \frac{10}{10} = +1$$

Esto significa que el origen del eje de la temperatura ahora se encuentra en el valor del promedio 50ºC, y que en la escala de dicho eje, cada unidad corresponde a 10ºC. En cuanto al otro factor, el catalizador, su origen estará situado de la misma manera entre los dos valores A y B, en un hipotético estado de "catalizador cero". Este concepto no tiene sentido físicamente hablando, pero nos permitirá tratarlo algebraicamente de la misma manera que el origen del eje de la temperatura. El valor de la respuesta que hipotéticamente correspondería al origen del nuevo sistema de coordenadas, en el centro del diseño, es el valor promedio de todas las respuestas obtenidas (67.75%).

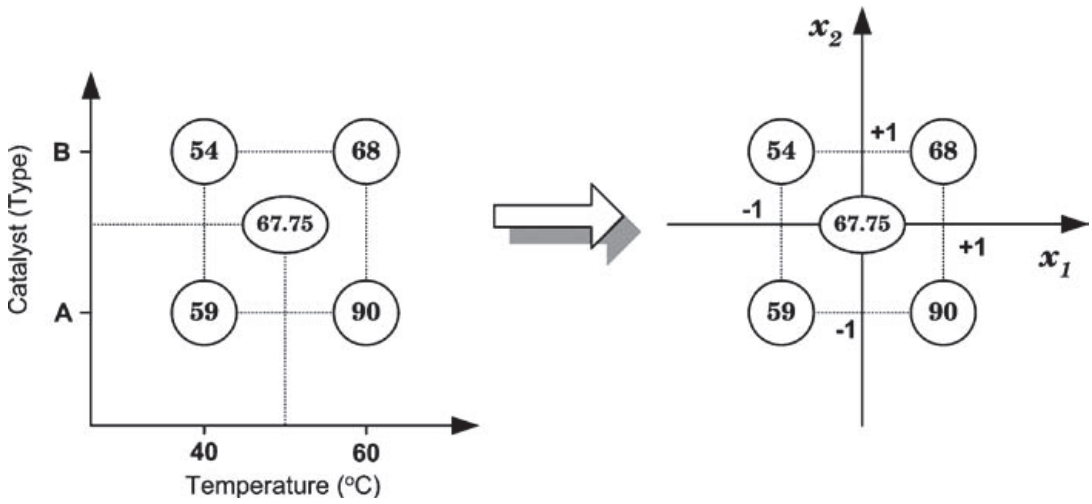


***Figura 2.3.*** *Codificación de las variables para un diseño factorial $2^2$. El origen del nuevo sistema se encuentra en el promedio de todas las respuestas. La unidad de medida para cada eje es la mitad del rango de variación del factor correspondiente.*

Una vez realizada la codificación de las variables, podemos ver que cada efecto calculado corresponde a una variación de dos unidades en el factor correspondiente en nuestro nuevo sistema de coordenadas, ya que aplicamos un incremento de -1 a +1. Por lo tanto, tiene sentido pensar que los efectos por unidad de medida de los ejes de $x_1$ y $x_2$, son la mitad de los efectos calculados anteriormente. Decir que el efecto de la temperatura cuando esta varía de 40 a 60ºC es del 22.50%, es lo mismo que decir que el efecto es de 11.25% por cada unidad en el eje $x_1$. Dividiendo todos los efectos calculados anteriormente por 2, obtenemos todos los efectos por unidad en $x_1$ y $x_2$: 11.25% ($x_1$, temperatura), -6.75% ($x_2$, catalizador) y -4.25% (interacción $x_1 \times x_2$).

Para el diseño $2^2$, la respuesta observada al nivel ($x_1$, $x_2$), se considera una variable aleatoria, la cual está alrededor del valor promedio de la población, $\eta(x_1, x_2)$, y con cierta varianza de la población $\sigma^2(x_1, x_2)$. Esto lo podemos expresar de la siguiente manera:

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) + \varepsilon(x_1, x_2) \tag{2.11}$$

Donde $\varepsilon(x_1, x_2)$ es el error experimental aleatorio inherente al proceso.

Evidentemente nosotros no disponemos de los valores estadísticos exactos representativos de la población, ya que para eso tendríamos que llevar a cabo infinitos experimentos, pero disponemos de los valores referentes a nuestra muestra, los cuales nos proporcionan estimaciones de dichos valores.

Por ejemplo, el experimento número 1 lo hemos realizado por duplicado y hemos obtenido unos rendimientos de 57% y 61% con la combinación de los niveles inferiores de ambos factores. Tomamos estos dos valores como una muestra de la población de todos los rendimientos posibles cuando $(x_1, x_2) = (-1, -1)$. Con el valor promedio de esta muestra obtenemos una estimación del valor promedio de la población: $\bar{y}_1 = (61 + 57)/2 = 59\%$. De la misma manera, la varianza con la que se distribuyen los rendimientos alrededor de la media aritmética de la población, la estimamos calculando la variancia de la muestra, que en este caso es: $s^2 = 8$.

El error asociado a la respuesta obtenida (error experimental), también forma una distribución independiente con un promedio igual a cero y una varianza igual a la varianza correspondiente a la distribución de los rendimientos.

En un diseño factorial $2^2$, el promedio de todas las observaciones de la población para determinados valores de $x_1$ y $x_2$, viene determinado por la siguiente expresión:

$$\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

Donde $\beta_0$ es el valor del promedio de todos los rendimientos posibles representativo de la población, y $\beta_1$, $\beta_2$ y $\beta_{12}$ son los valores de cada uno de los efectos de la población por unidad de los ejes $x_1$ y $x_2$. Substituyendo esta expresión en la *ecuación 2.11*, vemos que una observación individual hecha a cualquier experimento, se puede representar de la siguiente manera:

$$y(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon(x_1, x_2) \tag{2.12}$$

Esta descripción es válida únicamente en los vértices del diseño, donde hemos realizado los experimentos. Desde un punto de vista estrictamente matemático, no la deberíamos interpretar como una ecuación para extrapolar o interpolar, debido a que los valores de $x_1$ y $x_2$, están restringidos únicamente a +1 o -1. Sin embargo, en muchas aplicaciones se puede dejar de lado el rigor matemático, para así hacer un uso más práctico de nuestro modelo.

Los valores de las betas ($\beta$) son valores representativos de la población, que evidentemente no conocemos ya que habría que realizar un número infinito de experimentos para obtenerlos. Los valores que conocemos son los parámetros correspondientes a la muestra de nuestros ocho experimentos realizados, los cuales son estimaciones de los valores reales asociados a la población. Usando el alfabeto latín para denominar las estimaciones, escribimos:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \hat{\eta}(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \tag{2.13}$$

Con un acento circunflejo en la *y* y en la $\eta$, que nos indica que estamos tratando con estimaciones de estos valores. Los coeficientes $b_0$, $b_1$, $b_2$ y $b_{12}$, reciben el nombre de estimadores de los parámetros de la población $\beta_0$, $\beta_1$, $\beta_2$ y $\beta_{12}$.

La *ecuación 2.13*, también se puede expresar como un producto escalar:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_2 & x_1 x_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix} \tag{2.14}$$

Si aplicamos esta ecuación por ejemplo al experimento número uno:

$$\hat{y}(-1,-1) = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 67.75 \\ 11.25 \\ -6.75 \\ -4.25 \end{bmatrix} = 59\%$$

El valor obtenido es la estimación que nos proporciona nuestra muestra para el rendimiento medio cuando los dos factores toman los valores del nivel inferior (experimento 1). Los elementos correspondientes al vector fila son los valores correspondientes al experimento 1 en la matriz de los experimentos, donde se muestran las variables codificadas. La misma operación se puede llevar a cabo para todos los experimentos.

Retomando la matriz **X** que representa toda la matriz de los experimentos, y escogiendo la letra **b** para representar el vector columna que contiene todos los parámetros del sistema:

$$\hat{y} = X \cdot b \tag{2.15}$$

Donde $\hat{y}$ es el vector columna que contiene todas las estimaciones de los rendimientos en cada experimento obtenidas por nuestra muestra. Este vector es exactamente igual al vector *y* de la *ecuación 2.10*.

Utilizando los valores apropiados para las matrices **X** y **b**, podemos aplicar esta ecuación a cualquier diseño factorial de dos niveles.

Nuestra estimación para el rendimiento en el experimento número 1 es del 59%. Sin embargo, los valores observados en los experimentos individuales son del 57 y del 61%. De manera que la predicción hecha por nuestro modelo, nos deja un residuo del 2% en cada una de las observaciones hechas.

Las diferencias entre el valor predicho y el valor observado siempre aparecen cuando nuestro modelo contiene menos parámetros que el número de experimentos realizados para su determinación. En nuestro caso, la estimación de una observación es una función de dos variables independientes ($x_1$ y $x_2$), con cuatro coeficientes que hay que determinar ($b_0$, $b_1$, $b_2$ y $b_{12}$), y que a su vez estiman los parámetros del modelo. Los residuos aparecen debido a que los experimentos se realizaron por duplicado, sumando un total de ocho experimentos, si hubiéramos realizado solamente cuatro experimentos, el modelo encajaría perfectamente y no dejaría residuos.

Es fundamental un análisis de los residuos obtenidos para evaluar el ajuste del modelo a las observaciones. Un residuo anormalmente alto, podría indicar, por ejemplo, la presencia de una observación anómala, tal vez, debida a un error, por lo que se debería repetir el experimento correspondiente. En un modelo bien ajustado, los residuos obtenidos, no deberían ser incompatibles con el error que esperábamos en las observaciones, el cual está incluido en la *ecuación 2.11*.

## 2.3. Diseños factoriales $2^3$

En este apartado vamos a estudiar cómo construir e interpretar un diseño factorial $2^3$, es decir, un diseño factorial que estudia el efecto de 3 factores a 2 niveles. Para hacer esto utilizaremos el mismo ejemplo añadiéndole un nuevo factor.

**Tabla 2.6.** *Dominio experimental del diseño factorial $2^3$.*

| **Factores** | **Dominio experimental** | |
|---|---|---|
| | Nivel (-) | Nivel (+) |
| 1: Temperatura (ºC) | 40 | 60 |
| 2: Catalizador (tipo) | A | B |
| 3: Concentración (M) | 1,0 | 1,5 |

En el ejemplo anterior hemos estudiado el efecto que pueden tener la temperatura y el tipo de catalizador sobre el rendimiento de una reacción química. Otro factor interesante a estudiar podría ser la concentración del reactivo utilizado. Tenemos que definir a que niveles vamos a estudiar este nuevo factor, en este ejemplo estos serán, 1.0 M (nivel -) y 1.5 M (nivel +), como se muestra en la *tabla 2.6*. Al hacer un diseño factorial completo $2^3$, debemos realizar un total de $2^3 = 8$ experimentos únicos. La *tabla 2.7* muestra la matriz de diseño, con el plan de experimentación y las respuestas observadas para cada experimento. Al igual que en el ejemplo anterior, hemos realizado todos los experimentos por duplicado, por tal de poder calcular el error experimental cometido, y el orden en el que se raízan los experimentos es aleatorio para evitar que otros factores que no están bajo nuestro control y tengan efecto en la respuesta, puedan afectar a nuestro estudio. El número entre paréntesis al lado de cada respuesta indica el orden en que se ha realizado dicho experimento.

**Tabla 2.7.** *Matriz de diseño. Plan de experimentación y respuestas observadas.*

| | Matriz de experimentos | | | Plan de experimentación | | | Rendimiento (%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | x1 | x2 | x3 | Respuesta 1 | Respuesta 2 | Promedio |
| 1 | - | - | - | 40 | A | 1,0 | 56 (7) | 52 (12) | 54,0 |
| 2 | + | - | - | 60 | A | 1,0 | 85 (9) | 88 (10) | 86,5 |
| 3 | - | + | - | 40 | B | 1,0 | 49 (11) | 47 (15) | 48,0 |
| 4 | + | + | - | 60 | B | 1,0 | 64 (2) | 62 (1) | 63,0 |
| 5 | - | - | + | 40 | A | 1,5 | 65 (13) | 61 (5) | 63,0 |
| 6 | + | - | + | 60 | A | 1,5 | 92 (6) | 95 (16) | 93,5 |
| 7 | - | + | + | 40 | B | 1,5 | 57 (14) | 60 (3) | 58,5 |
| 8 | + | + | + | 60 | B | 1,5 | 70 (8) | 74 (4) | 72,0 |

Si observamos la matriz de experimentos, podemos ver que el orden en el que están listados los experimentos sigue un patrón. Todas las columnas comienzan con un signo (-), y luego se van alternando los signos, en la primera columna se hace de uno en uno (- + - + ⋯), en la segunda columna de dos en dos (- - + + ⋯), y finalmente en la última columna hay cuatro signos negativos seguidos de cuatro signos positivos. A este orden se le llama orden estándar. Para obtener este orden estándar de los experimentos, para un diseño factorial $2^k$ general, se debe empezar listando los elementos de la última columna con una secuencia de $2^{k-1}$ signos negativos seguidos de $2^{k-1}$ signos positivos, a continuación se van rellenando las columnas hasta llegar a la primera donde los elementos siempre estarán alternados de uno en uno.

### *2.3.1. Cálculo de los efectos*

Partiendo de la matriz de diseño podemos construir la matriz de los efectos de la misma forma que lo hicimos para el diseño factorial $2^k$. A las columnas que ya tenemos les debemos añadir la del promedio, con todos los signos positivos, y las de los efectos de interacción, que para obtenerlas, debemos multiplicar los elementos uno por uno de las columnas de los efectos correspondientes. Es decir, si queremos obtener la columna del efecto de interacción entre temperatura (**1**) y concentración (**3**), debemos multiplicar los elementos de la columna **1** y **3**, y así sucesivamente. A partir de ahora expresaremos cada efecto usando la misma codificación que la usada en la *tabla 2.7* para la matriz de experimentos, es decir, expresando el efecto de cada factor usando solo el número que se le asocia en la *tabla 2.6*. Los efectos de interacción los expresaremos con la combinación correspondiente de los números, por ejemplo la interacción entre los factores de temperatura y concentración del reactivo la

expresaremos como **13**. En la *tabla 2.8* se muestra la matriz de los efectos resultante para un diseño factorial $2^3$.

Al trabajar con un diseño factorial $2^3$, nos encontramos con mas efectos que cuando estudiábamos únicamente 2 factores. Además de los tres efectos principales de cada factor, y de los tres efectos de interacción que se forman con cada par de factores, tenemos el efecto de interacción entre los tres factores. Teniendo tres factores, la interacción dos de ellos, puede depender del valor que esté tomando el tercer factor, es decir, si estudiamos el efecto de interacción **12**, este puede depender de si el factor **3** está tomando el valor del nivel superior (+) o el del nivel inferior (-). Para calcular este efecto, podemos tomar el efecto **12** como si se tratara de un efecto principal y calcular su interacción con el efecto **3**, de la misma forma que lo hemos hecho anteriormente. En la matriz de los efectos, podemos obtener el valor de sus elementos multiplicando los valores de las columnas **1**, **2** y **3**. A este efecto le llamaremos **123**.

**Tabla 2.8.** *Matriz de los efectos para un diseño factorial $2^3$.*

| Promedio | 1 | 2 | 3 | 12 | 13 | 23 | 123 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + | - | - | - | + | + | + | - |
| + | + | - | - | - | - | + | + |
| + | - | + | - | - | + | - | + |
| + | + | + | - | + | - | - | - |
| + | - | - | + | + | - | - | + |
| + | + | - | + | - | + | - | - |
| + | - | + | + | - | - | + | - |
| + | + | + | + | + | + | + | + |

Esta tabla contiene todos los signos que necesitamos para calcular todos los posibles efectos que se pueden producir en cualquier diseño $2^3$.

Una vez obtenida esta matriz podemos hacer los cálculos para obtener cualquier efecto de la misma manera que lo hemos hecho anteriormente. Si queremos encontrar el efecto de un factor en concreto, lo podemos encontrar usando la *expresión 2.10*. Pero también podemos hacer el cálculo del conjunto de todos los efectos multiplicando la transpuesta de la matriz de los efectos por la matriz columna que contiene los promedios de las respuestas de todos los experimentos, que en este caso son:

$$X^t = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad y = \begin{bmatrix} 54.0 \\ 86.5 \\ 48.0 \\ 63.0 \\ 63.0 \\ 93.5 \\ 58.5 \\ 72.0 \end{bmatrix}$$

De modo que haciendo esta operación obtenemos los valores de cada efecto sin tener en cuenta los coeficientes:

$$X^t \cdot y = \begin{bmatrix} 538.50 \\ 91.50 \\ -55.50 \\ 35.50 \\ -34.50 \\ -3.50 \\ 3.50 \\ .050 \end{bmatrix}$$

Y multiplicando los resultados obtenidos por el coeficiente correspondiente para cada efecto, que en este caso es:

$$\frac{1}{2^{k-1}} = \frac{1}{2^{3-1}} = \frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}$$

Para todos los efectos menos para el valor promedio, donde será:

$$\frac{1}{2^k} = \frac{1}{2^3} = \frac{1}{8}$$

Obtenemos los valores de todos los efectos:

$$\begin{bmatrix} \bar{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 12 \\ 13 \\ 23 \\ 123 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 67.31 \\ 22.88 \\ -13.88 \\ 8.88 \\ -8.63 \\ -0.88 \\ 0.88 \\ 0.13 \end{bmatrix}$$

En la matriz final donde se muestran los valores de cada uno de los efectos, estos aparecen en el mismo orden en el que están en la matriz de los efectos.

### *2.3.2. Estimación del error de un efecto*

En este caso, utilizaremos un método mucho más general para calcular la estimación del error experimental de las respuestas y de los efectos, que nos servirá para cualquier diseño factorial $2^k$ siempre que todos los experimentos se hayan realizado por duplicado.

Para calcular la varianza de cada respuesta individual, utilizaremos la siguiente ecuación:

$$\hat{V}(y) = s^2 = \sum \frac{d_i^2}{2n} \qquad (2.16)$$

Donde $d_i$ es la diferencia entre las dos observaciones correspondientes al experimento i-ésimo, y $n$ es el número total de experimentos diferentes realizados, es decir $n = 2^k$. También podemos expresar esta ecuación como un producto escalar de dos matrices, donde **d** es la matriz columna que contiene todas las diferencias entre respuestas obtenidas para cada experimento:

$$s^2 = \frac{d^t d}{2n}$$

Sustituyendo los valores de nuestro ejemplo a la *ecuación 2.16*, obtenemos la varianza:

$$\hat{V}(y) = s^2 = \frac{16+9+4+4+16+9+9+16}{2\times 8} = 5.19$$

Como ya hemos visto, para un diseño factorial $2^3$, el cálculo de cada efecto se obtiene mediante la combinación lineal de ocho valores, y en cada uno de ellos con un coeficiente igual a $+1/4$. Asumiendo que estos valores son estadísticamente independientes, podemos aplicar nuevamente la *ecuación 2.8* para calcular la varianza de un efecto. En este caso aplicaremos el coeficiente $a_i^2 = 1/16$. Por otro lado, cada valor de dicha combinación lineal es un promedio entre dos respuestas, por lo tanto, si la varianza de cada efecto individual es de aproximadamente 5.2, para obtener la varianza de los promedios realizados, la debemos dividir por 2.

$$\hat{V}(efecto) = \left(\frac{1}{16}+\frac{1}{16}+\frac{1}{16}+\frac{1}{16}+\frac{1}{16}+\frac{1}{16}+\frac{1}{16}+\frac{1}{16}\right)\times\left(\frac{5.19}{2}\right) = 1.30$$

El error estándar de un efecto, es igual a la desviación estándar, la cual es igual a la raíz cuadrada de la varianza que acabamos de calcular:

$$s(efecto) = \sqrt{1.30} = 1.14\%$$

El error estándar estimado para cada efecto, es igual a 1.14% para cada uno de los efectos, menos para el valor promedio, que es la mitad (0.57%), ya que el coeficiente aplicado al cálculo de este efecto es igual a $+1/8$ en lugar de $+1/4$.

En la *tabla 2.9* se muestran los valores obtenidos para todos los efectos con sus respectivos errores estándar.

**Tabla 2.9.** *Estimación de los efectos con sus respectivos errores estándar en un diseño factorial $2^3$.*

| **Efecto** | **Estimación ± error** |
|---|---|
| y (valor promedio) | 67,31 ± 0,57 |
| Efectos principales | |
| 1 (Temperatura) | 22,88 ± 1,14 |
| 2 (Catalizador) | -13,88 ± 1,14 |
| 3 (Concentración) | 8,88 ± 1,14 |
| Efectos de interacción entre dos factores | |
| 12 | -8,63 ± 1,14 |
| 13 | -0,88 ± 1,14 |
| 23 | 0,88 ± 1,14 |
| Efectos de interacción entre tres factores | |
| 123 | 0,13 ± 1,14 |

### *2.3.3. Interpretación de los resultados*

Analizando los datos de la *tabla 2.9*, podemos ver que según los efectos calculados, no existe ninguna iteración de la concentración con ninguno de los otros dos factores, ya que los valores obtenidos para estos efectos son casi nulos (efectos **13** y **23**), al igual que el efecto de interacción entre los tres factores (efecto **123**). Por otro lado, los efectos principales de la temperatura y el catalizador, así como el efecto de interacción entre estos dos, son muy parecidos a los calculados para el diseño $2^2$, y se puedes interpretar de la misma forma, usando el diagrama de la *figura 2.4*. El efecto de la concentración se puede interpretar por sí mismo, independientemente de los valores que tomen los otros efectos, ya que este no presenta ninguna interacción, por lo que su interpretación es bastante sencilla:

- Cuando variamos la concentración del reactivo de 1.0 a 1.5, el rendimiento de la reacción se incrementa en un promedio de 8.9%. Con los datos de los que disponemos, no existe ninguna evidencia de que este incremento dependa del valor que tomen los otros factores, por lo que podemos decir que no existe interacción de la concentración con los otros factores, al menos en el dominio experimental estudiado.

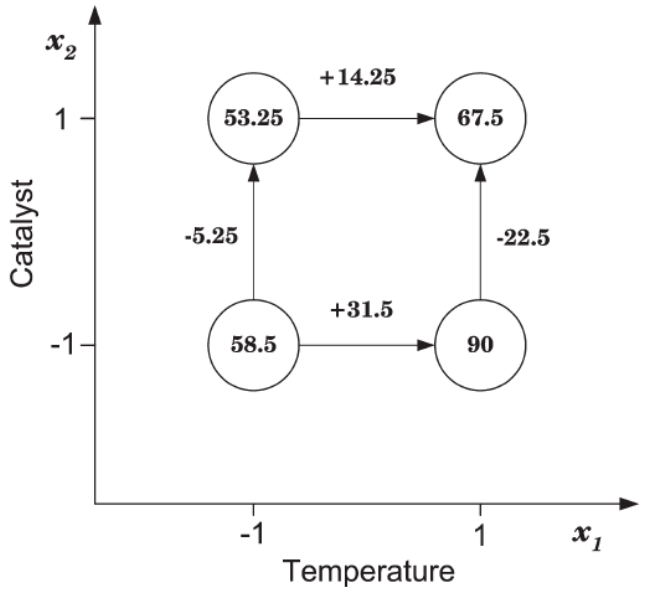


***Figura 2.4.*** *Diagrama de los resultados obtenidos. Los valores en los vértices del cuadrado son los promedios de las respuestas obtenidas para cada combinación de los factores. Solo se muestran los efectos en los que existe interacción.*

Los efectos calculados en un diseño factorial $2^3$, al igual que en uno $2^2$, también puede ser interpretado geométricamente. Esta vez, en lugar de un cuadrado, la figura básica será un cubo, y los 8 vértices de este, correspondran a los 8 promedios de las respuestas en cada experimento. Los efectos principales serán en este caso, los contrastes entre los planos opuestos del cubo situados perpendicularmente a los ejes del factor correspondiente, como se puede ver en la *figura 2.5.a*. El cálculo es igual a la diferencia de los promedios de los valores contenidos en cada uno de los planos. En cuanto a los efectos de interacción, como podemos ver en la *figura 2.5.b*, son los contrastes entre los dos planos diagonales que son perpendiculares al plano definido por los dos ejes de los factores corerspondientes.

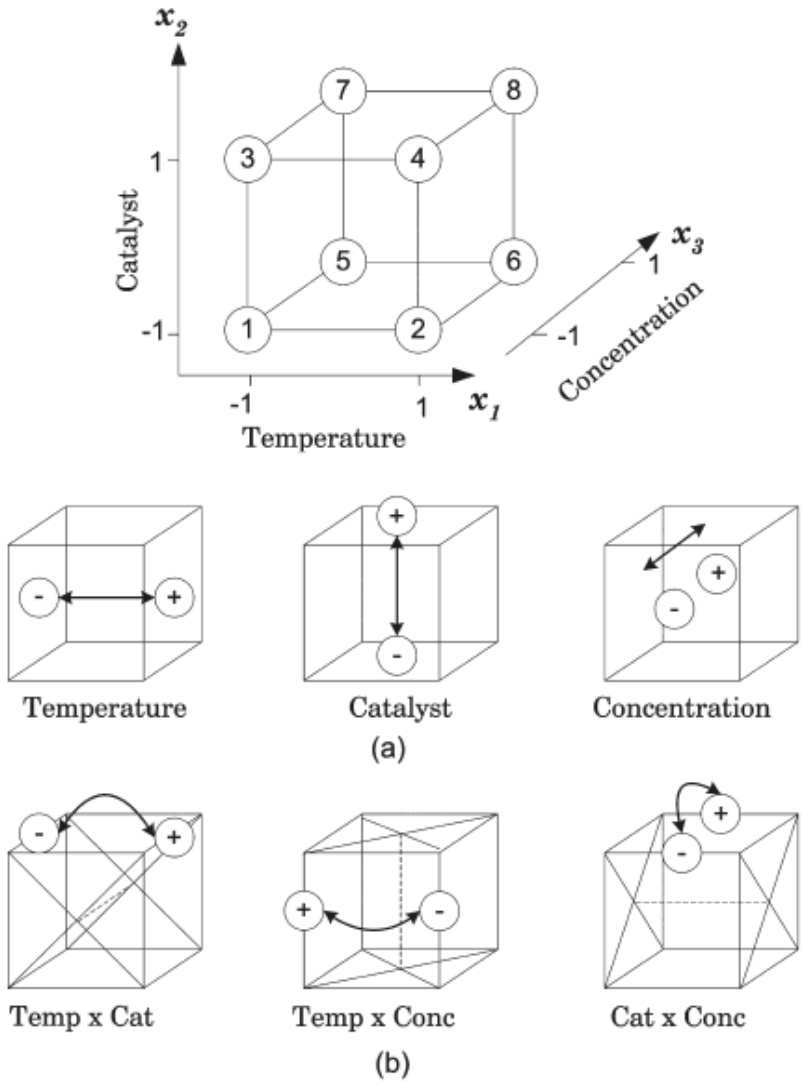


***Figura 2.5.*** *Interpretación geométrica de los efectos de un diseño factorial $2^3$.*

### 2.3.4. Construcción del modelo estadístico

El modelo estadístico para un diseño factorial $2^3$ se construye de la misma forma que para un modelo $2^2$, excepto por el hecho de que ahora tenemos tres variables independientes ($x_1$, $x_2$ y $x_3$), y por lo tanto también habrá más coeficientes incluidos en la ecuación:

$$y(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \quad (2.17)$$

Las betas ($\beta$), al igual que en el diseño $2^2$, representan cada uno de los efectos de la población ante una variación unitaria en los ejes codificados. De modo que para obtener los estimadores ($b$) de estos valores solo tenemos que dividir los valores de los efectos obtenidos por 2:

$$b_0 = 67.31$$
$$b_1 = 11.44$$
$$b_2 = -6.94$$
$$b_3 = 4.44$$
$$b_{12} = -4.315$$
$$b_{13} = -0.44$$
$$b_{23} = 0.44$$
$$b_{123} = 0.065$$

Reformulando la *ecuación 2.17* con nuestros estimadores, podemos obtener la respuesta estimada en un punto cualquiera ($x_1$, $x_2$, $x_3$):

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (2.18)$$

Para expresar esta función como un producto escalar de dos matrices, tomamos la matriz de los experimentos ***X***, y la multiplicamos por el vector columna ***b***, que contiene todas las estimaciones de los parámetros del sistema:

$$\hat{y} = X \cdot b \quad (2.19)$$

Donde ***y*** es el vector columna que contiene las estimaciones de las respuestas en todas las posibles combinaciones de los factores.

## 2.4. Diseños factoriales $2^4$

Por último veremos un ejemplo más, esta vez con cuatro factores, añadiendo uno más a los que ya tenemos, el pH. Este lo estudiaremos como neutro (7) en el nivel superior (+), y en un nivel ligeramente ácido (6) en el nivel inferior (-). Esta vez tendremos un diseño factorial $2^4$, es decir que necesitaremos efectuar un total de 16 experimentos diferentes, los cuales vamos a realizar solo una vez, sin duplicados.

**Tabla 2.10.** *Dominio experimental del diseño factorial $2^4$.*

| **Factores** | **Dominio experimental** | |
|---|---|---|
| | Nivel (-) | Nivel (+) |
| **1**: Temperatura (ºC) | 40 | 60 |
| **2**: Catalizador (tipo) | A | B |
| **3**: Concentración (M) | 1,0 | 1,5 |
| **4**: pH | 6 | 7 |

### *2.4.1. Cálculo de los efectos*

Al tener cuatro factores a estudiar, la matriz de diseño y los cálculos que hay que realizar se hacen más complejos. Hay que tener en cuenta que al añadir factores al diseño, este crece exponencialmente, lo cual hace que el tamaño de las matrices incremente muy rápidamente. En un diseño factorial $2^4$, los efectos a calcular son 16, uno es el valor promedio de las respuestas, y además de este hay: cuatro efectos principales, seis efectos de interacción entre dos factores, cuatro efectos de interacción entre tres factores y el efecto de interacción entre los cuatro factores. En un diseño factorial $2^k$, el total de factores a calcular es siempre igual al número de experimentos necesarios, es decir, igual a $2^k$.

En primer lugar vamos a construir la matriz de diseño, la cual nos va a mostrar el plan de experimentación que debemos seguir. La *tabla 2.11* muestra dicha matriz con los valores observados de las respuestas en los 16 experimentos llevados a cabo.

**Tabla 2.11.** *Matriz de diseño y rendimiento observado.*

| | **1** | **2** | **3** | **4** | **Rendimiento (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | - | - | - | - | 54 |
| 2 | + | - | - | - | 85 |
| 3 | - | + | - | - | 49 |
| 4 | + | + | - | - | 62 |
| 5 | - | - | + | - | 64 |
| 6 | + | - | + | - | 94 |
| 7 | - | + | + | - | 56 |
| 8 | + | + | + | - | 70 |
| 9 | - | - | - | + | 52 |
| 10 | + | - | - | + | 87 |
| 11 | - | + | - | + | 49 |
| 12 | + | + | - | + | 64 |
| 13 | - | - | + | + | 64 |
| 14 | + | - | + | + | 94 |
| 15 | - | + | + | + | 58 |
| 16 | + | + | + | + | 73 |

Una vez tenemos la matriz de diseño, podemos obtener la matriz de los efectos. Para obtener los signos que deben ocupar las columnas correspondientes a los efectos de interacción, procedemos de la misma manera que en los ejemplos anteriores, multiplicando los elementos de las columnas de cada uno de los efectos.

**Tabla 2.12.** *Matriz de los efectos de un diseño factorial $2^4$.*

| M | 1 | 2 | 3 | 4 | 12 | 13 | 14 | 23 | 24 | 34 | 123 | 124 | 134 | 234 | 1234 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + | - | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | + |
| + | + | - | - | - | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - |
| + | - | + | - | - | - | + | + | - | - | + | + | + | - | + | - |
| + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | + | - | - | + | + | + |
| + | - | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + | + | - |
| + | + | - | + | - | - | + | - | - | + | - | - | + | - | + | + |
| + | - | + | + | - | - | - | + | + | - | - | - | + | + | - | + |
| + | + | + | + | - | + | + | - | + | - | - | + | - | - | - | - |
| + | - | - | - | + | + | + | - | + | - | - | - | + | + | + | - |
| + | + | - | - | + | - | - | + | + | - | - | + | - | - | + | + |
| + | - | + | - | + | - | + | - | - | + | - | + | - | + | - | + |
| + | + | + | - | + | + | - | + | - | + | - | - | + | - | - | - |
| + | - | - | + | + | + | - | - | - | - | + | + | + | - | - | + |
| + | + | - | + | + | - | + | + | - | - | + | - | - | + | - | - |
| + | - | + | + | + | - | - | - | + | + | + | - | - | - | + | - |
| + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |

Como hemos hecho anteriormente, con la matriz **X**, y el vector columna **y**, calculamos los valores correspondientes a cada efecto, sin tener en cuenta los coeficientes.

$$X^t \cdot y = \begin{bmatrix} 1075 \\ 183 \\ -133 \\ 71 \\ 7 \\ -69 \\ -5 \\ 7 \\ -5 \\ 7 \\ 3 \\ 7 \\ -1 \\ -5 \\ 3 \\ 3 \end{bmatrix}$$

Y aplicando los coeficientes correspondientes a cada efecto, que en este caso son $+1/16$ para el valor promedio y $+1/8$ para el resto de los efectos:

$$\begin{bmatrix} \bar{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 12 \\ 13 \\ 14 \\ 23 \\ 24 \\ 34 \\ 123 \\ 124 \\ 134 \\ 234 \\ 1234 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 67.188 \\ 22.875 \\ -14.125 \\ 8.875 \\ 0.875 \\ -8.625 \\ -0.625 \\ 0.875 \\ -0.625 \\ 0.875 \\ 0.375 \\ 0.875 \\ -0.125 \\ -0.625 \\ 0.375 \\ 0.375 \end{bmatrix}$$

### 2.4.2. Estimación del error de un efecto

Esta vez, no hemos realizado los experimentos por duplicado, y no podemos calcular la estimación del error de la misma manera. Debemos buscar una nueva forma de calcular la varianza de los efectos obtenidos y sus errores estándar.

**Tabla 2.13.** *Estimación de los efectos en un diseño factorial $2^4$.*

| **Efecto** | **Estimación** |
|---|---|
| (Valor promedio) | 67,1875 |
| Efectos principales | |
| 1 (Temperatura) | 22,875 |
| 2 (Catalizador) | -14,125 |
| 3 (Concentración) | 8,875 |
| 4 (pH) | 0,875 |
| Efectos de interacción entre dos factores | |
| 12 | -8,625 |
| 13 | -0,625 |
| 14 | 0,875 |
| 23 | -0,625 |
| 24 | 0,875 |
| 34 | 0,375 |
| Efectos de interacción entre tres factores | |
| 123 | 0,875 |
| 124 | -0,125 |
| 134 | -0,625 |
| 234 | 0,375 |
| Efecto de interacción entre cuatro factores | |
| 1234 | 0,375 |

Imaginemos que la superficie de respuesta, que es la relación entre la respuesta y los factores dentro del rango experimental, es suficientemente suave, y que para pequeñas variaciones de los factores, la respuesta no varía bruscamente. Si presuponemos esto, también podemos esperar que los efectos del modelo sigan cierta jerarquía, donde los valores de orden más bajo sean más importantes que los valores de orden mas lato. Es decir, que por ejemplo en nuestro caso, los efectos de interacción entre dos factores, sean más importantes que el efecto de interacción entre los cuatro factores. En general, podemos esperar que la importancia de los efectos de interacción, disminuya a medida que incrementan el número de factores que los componen.

Si observamos los valores que hemos obtenido para los efectos (*tabla 2.13*), vemos claramente que algunos son mucho más importantes que otros. Si asumimos que los efectos principales y los efectos de interacción entre dos factores son suficientes para describir adecuadamente la superficie de respuestas, y despreciamos todos los demás, podemos tomar los valores que hemos despreciado para calcular el error en los efectos, ya que, si suponemos que dichos efectos son nulos, los valores obtenidos tienen que ser debidos al error experimental cometido inherente al proceso. De acuerdo con esto, asumimos que los valores correspondientes a los efectos 123, 124, 134, 234 y 1234, son valores aleatorios debidos únicamente al error experimental. Si tomamos el cuadrado de cada uno de estos valores, tenemos la varianza atribuida a dicho valor, y si calculamos el promedio de estas cinco varianzas, obtenemos una estimación de la varianza de los efectos con cinco grados de libertad:

$$\hat{V}(efecto) = \frac{(0.875)^2 + (-0.125)^2 + (-0.625)^2 + (0.375)^2 + (0.375)^2}{5} = 0.291$$

Para obtener la estimación del error estándar de un efecto, solo tenemos que calcular la raíz cuadrada de la varianza obtenida:

$$s = \sqrt{0.291} \cong 0.54$$

En la *tabla 2.14* se muestran los valores de los efectos que hemos considerado relevantes, es decir, los efectos principales y los efectos de interacción entre dos factores, con sus respectivos errores estándar. Tener en cuenta que el error estándar aplicado al valor promedio es siempre la mitad que para el resto de los efectos.

**Tabla 2.14.** *Efectos relevantes con sus respectivos errores estándar.*

| **Efecto** | **Estimación ± error** |
|---|---|
| (Valor promedio) | 67,1875 ± 0,27 |
| Efectos principales | |
| 1 (Temperatura) | 22,875 ± 0,54 |
| 2 (Catalizador) | -14,125 ± 0,54 |
| 3 (Concentración) | 8,875 ± 0,54 |
| 4 (pH) | 0,875 ± 0,54 |
| Efectos de interacción entre dos factores | |
| 12 | -8,625 ± 0,54 |
| 13 | -0,625 ± 0,54 |
| 14 | 0,875 ± 0,54 |
| 23 | -0,625 ± 0,54 |
| 24 | 0,875 ± 0,54 |
| 34 | 0,375 ± 0,54 |

### *2.4.3. Construcción del modelo estadístico*

Para construir el modelo estadístico, seguiremos exactamente la misma metodología aplicada a los ejemplos. La ecuación teórica general ajustada a un modelo $2^4$ es:

$$y(x_1,x_2,x_3,x_4) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{124} x_1 x_2 x_4 + \beta_{134} x_1 x_3 x_4 + \beta_{234} x_2 x_3 x_4 + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + \varepsilon(x_1,x_2,x_3,x_4) \quad (2.20)$$

En este caso, debemos tener en cuenta que no hemos considerado relevantes todos los efectos, según nuestra interpretación, solo son debidos al efecto real de los factores, los efectos principales y los efectos de interacción entre dos factores. A la hora de construir el modelo, debemos despreciar nuevamente los valores de los efectos que hemos considerado que son fruto del error experimental, ya que la variación de la respuesta, no puede verse afectada por aquellos factores que hemos determinado que no tienen ningún efecto en la misma. Por lo tanto, reescribimos la *ecuación 2.20* para nuestro experimento concreto:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

(2.20a)

A continuación calculamos los estimadores de los coeficientes $\beta$, que de igual manera, representan cada uno de los efectos de la población ante una variación unitaria en los ejes codificados. De modo que para obtener los estimadores ($b$) de estos valores debemos reducir los valores de los efectos calculados anteriormente a la mitad:

$$b_0 = 67.1875$$
$$b_1 = 11.4375$$
$$b_2 = -7.0625$$
$$b_3 = 4.4375$$
$$b_4 = 0.4375$$
$$b_{12} = -4.3125$$
$$b_{13} = -0.3125$$
$$b_{14} = 0.4375$$
$$b_{23} = -0.3125$$
$$b_{24} = 0.4375$$
$$b_{34} = 0.1875$$

Y reformulando la *ecuación 2.20a* con nuestros estimadores, podemos obtener la respuesta estimada en un punto cualquiera ($x_1$, $x_2$, $x_3$, $x_4$):

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3, x_4) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4$$

(2.21)

# CAPÍTULO 3: MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN

# 3.1. Superficie de respuestas

## *3.1.1. Introducción*

La Metodología de Superficies de Respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta.

Cuando decimos que el valor real esperado ***η***, que toma la variable de interés considerada está influido por los niveles de k factores cuantitativos, $x_1$, $x_2$,..., $x_k$, esto significa que existe alguna función de $x_1$, $x_2$,..., $x_k$ (que se supone continua en $X_i$, ∀ i = 1,..., k) que proporciona el correspondiente valor de η para alguna combinación dada de niveles:

$$\eta = f(x_1, x_2, x_3, ..., x_k) \tag{3.1}$$

Por lo tanto la variable respuesta puede expresarse como:

$$Y = \eta + \varepsilon = f(x_1, x_2, x_3, ..., x_k) + \varepsilon \tag{3.2}$$

Donde ***ε*** es el error cometido en la observación.

La relación existente entre *η* y los niveles de los *k* factores puede representarse a través de una hipersuperficie (subconjunto de un espacio euclídeo (k+1)-dimensional) a la que llamaremos superficie de respuesta.

Una técnica utilizada para ayudar a visualizar la forma que puede tener una superficie de respuesta tridimensional consiste en representar la ***gráfica de contornos*** de la superficie, en la que se trazan las denominadas ***líneas de contorno***, que son curvas correspondientes a valores constantes de la respuesta sobre el plano $X_1X_2$ (plano cuyos ejes coordenados vienen dados por los niveles $x_1$ $x_2$ de los factores). Geométricamente, cada línea de contorno es una proyección sobre el plano $X_1X_2$ de una sección de la superficie de respuesta al intersecar con un plano paralelo al $X_1X_2$. La gráfica de contornos resulta útil para estudiar los niveles de los factores en los que se da un cambio en la forma o altura de la superficie de respuesta.

La existencia de gráficas de contorno no está limitada a 3 dimensiones a pesar de que en el caso en que haya más de 2 factores de influencia no es posible la representación geométrica. No obstante, el hecho de poder representar gráficas

de contorno para problemas en que haya 1 o 2 factores permite visualizar más fácilmente la situación general.

Para entender de mejor manera como aplicar la metodología de superficie de respuestas, vamos a explicar un ejemplo.

Imaginaros que un agricultor quiere maximizar su producción de almendras (medida en Kg./Ha.) en función de las cantidades (medidas en Kg./Ha.) de dos tipos de fertilizante, A y B, que utiliza. Una superficie de respuesta para la producción de almendras viene dada por la gráfica siguiente:

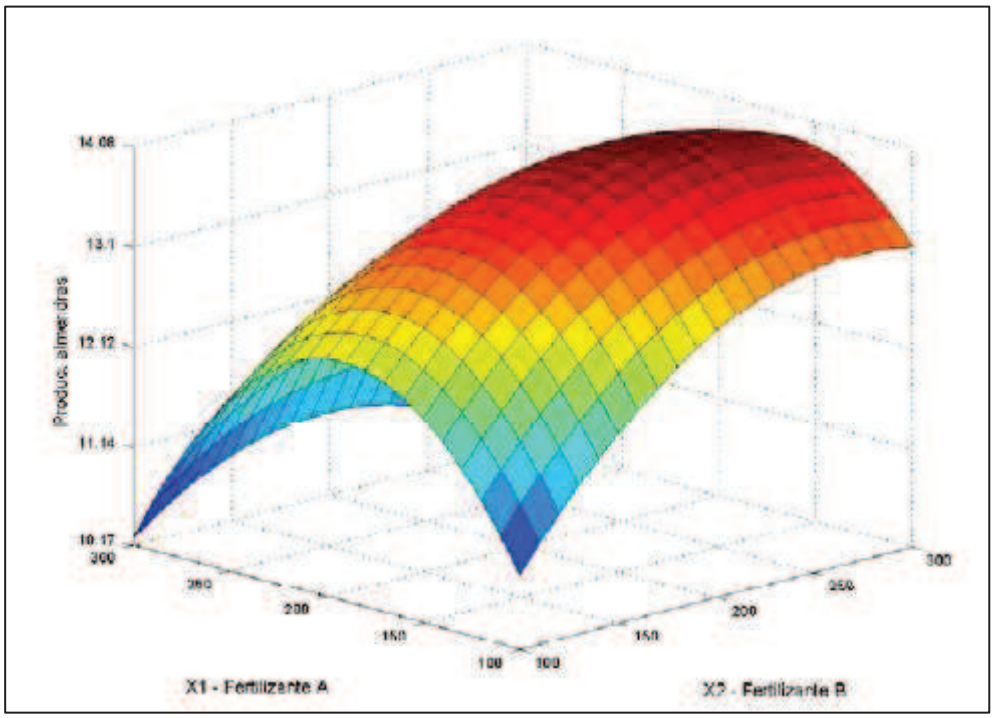


***Figura 3.1.*** *Superficie de respuesta tridimensional en la que se observa la producción esperada de almendras (η) en función de las cantidades de fertilizante A ($X_1$) y fertilizante B ($X_2$) utilizadas.*

En este ejemplo, dado que hay dos factores de influencia (k = 2), la superficie de respuesta se visualiza en un espacio tridimensional en el que la tercera dimensión representa la producción esperada de almendras sobre el plano bidimensional definido por las combinaciones de los niveles de los dos factores, $x_1$ y $x_2$.

Para generar la gráfica de contornos correspondiente se secciona la superficie de respuesta usando planos paralelos a $X_1X_2$ en ciertos valores de respuesta considerados.

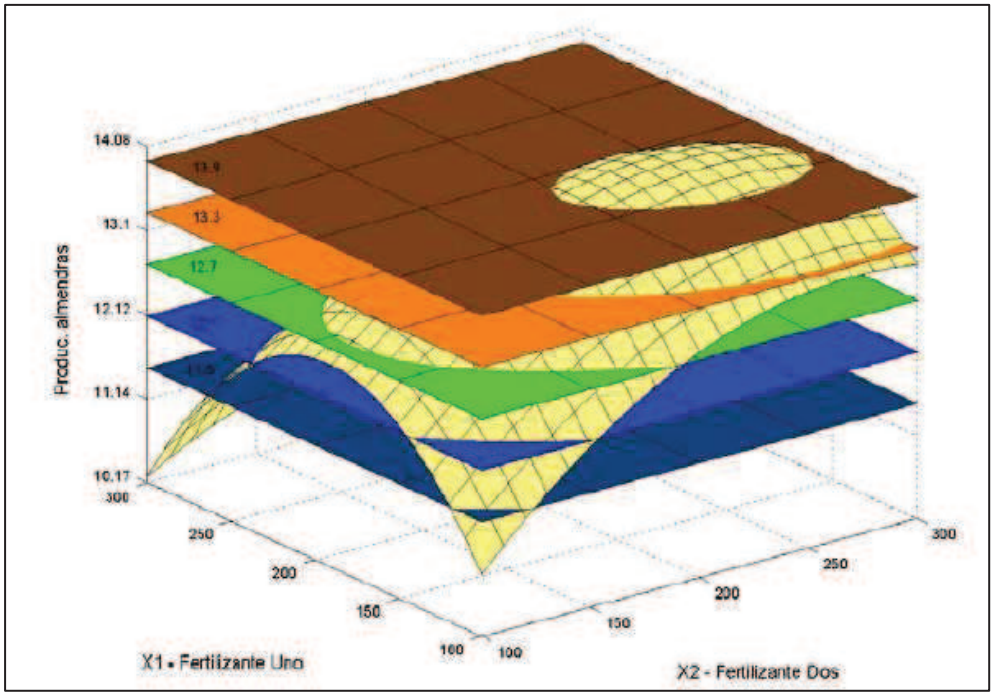


***Figura 3.2.*** *Sección de la superficie de respuesta por planos paralelos al plano $X_1X_2$, en los valores esperados de producción: 11.5, 12.1, 12.7, 13.3, 13.9.*

Cada línea de contorno representa un número infinito de combinaciones de las cantidades de los dos fertilizantes, para las producciones de almendras esperadas consideradas. La producción máxima, que es de 14.12 Kg/Ha se localiza en el centro de la elipse más pequeña y corresponde a los niveles $x_1$= 170.06 del fertilizante A y $x_2$= 246.65 del fertilizante B.

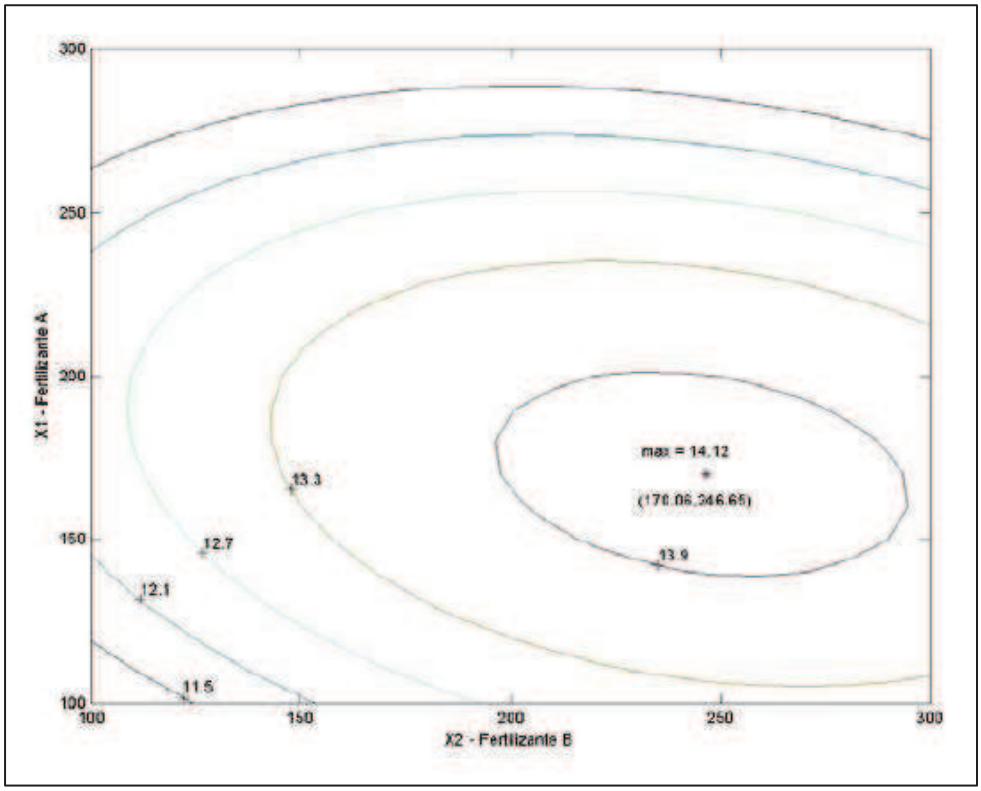


***Figura3.3.*** *Gráfica de contornos de la superficie de respuesta con líneas de contorno correspondientes a los valores esperados de producción: 11.5, 12.1, 12.7, 13.3, 13.9.*

La gráfica de contornos correspondiente a la superficie de respuesta del ejemplo que estamos considerando nos indicaría que ésta tiene forma de loma.

### *3.1.2. Modelos polinómicos de superficies de respuestas*

La forma de la función *f* que determina la relación entre los factores y la variable respuesta es, en general, desconocida, por lo que el primer objetivo de la RSM (response surface methodology) consiste en establecer experimentalmente una aproximación apropiada de la función *f*. Para ello, se propone un modelo de ecuación, generalmente polinómico, en el que se relaciona el valor de la respuesta observada con el valor que toman los *k* factores $x_1$, $x_2$, ..., $x_k$. Los polinomios usados más frecuentemente como funciones de aproximación son los de primer y segundo orden. Los polinomios correspondientes a cada modelo son los siguientes:

- Modelo de primer orden:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \cdot x_i + \varepsilon \tag{3.3}$$

- Modelo de segundo orden:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i<j}}^{k} \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \tag{3.4}$$

Estos son los dos modelos propuestos para ajustarse al sistema bajo estudio. Cuando hablamos de las *x*, estamos hablando de las mismas *x* que en el diseño factorial, es decir, los valores codificados de los factores influyentes. En cuanto a las *β*, son los coeficientes que hay que calcular en cada caso. Para encontrar dichos coeficientes, debemos utilizar los diseños factoriales realizados, y estudiando las respuestas obtenidas, adaptarlos adecuadamente para que el modelo se ajuste al sistema.

Observando la *ecuación 3.3*, vemos que es un modelo muy parecido al que hemos aplicado en los ejemplos del capítulo anterior. El modelo que hemos utilizado anteriormente se construía a partir de los efectos obtenidos con el diseño factorial, y tiene tantos coeficientes como efectos, es decir, tiene el coeficiente correspondiente al valor promedio, y los correspondientes al efecto principal de cada factor y el efecto de interacción. Los valores de los coeficientes, concretamente son los efectos de variaciones unitarias sobre los ejes codificados. Para comparar estos dos modelos vamos a recordar la forma de dicho modelo estadístico:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \cdot x_i + \sum_{\substack{i,j \\ i<j}}^{k} \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \tag{3.5}$$

Si nos fijamos en el modelo de la *ecuación 3.3* vemos que en realidad, este es un caso particular del que hemos utilizado anteriormente. Este tiene únicamente los coeficientes correspondientes a cada factor y al valor promedio, pero no tiene el coeficiente correspondiente al efecto de interacción. Observando esto podemos deducir que este es un caso particular del modelo estadístico descrito en la *ecuación 3.5*, en el que no existe efecto de interacción entre los factores. Este tipo de modelo define un sistema que se comporta linealmente, y solo lo podríamos aplicar en un caso en que, habiendo realizado el diseño factorial, viéramos que el efecto de interacción entre los factores es nulo. Si

representáramos la superficie de respuestas en un caso así, trabajando con dos factores de influencia, veríamos que se trata de un plano.

Por otro lado, cuando aplicamos el modelo estadístico (*ecuación 3.5*), siempre que exista un efecto de interacción existirá el coeficiente $\beta_{ij}$, el cual hace que exista cierta curvatura en la función. Sin embargo, a la hora de estudiar la superficie de respuestas correspondiente, debemos representarla antes de decidir que metodología aplicaremos para optimizar el problema, ya que, en el caso de que el efecto de interacción no sea muy grande, dentro del rango experimental estudiado, veremos que este modelo describe una superficie prácticamente plana, y tal vez lo podamos estudiar como si se tratara de un sistema que se comporta linealmente.

Si después de aplicar este modelo y estudiar el sistema en más profundidad vemos que este no se ajusta correctamente, deberemos aplicar un modelo más complejo como el que se muestra en la *ecuación 3.4*. Este modelo puede ajustarse de manera mucho más precisa al sistema. Para construir el modelo explicado anteriormente, ya teníamos suficiente información con los resultados obtenidos en el diseño factorial, sin embargo, para construir un modelo polinómico de segundo orden debemos realizar algunos experimentos adicionales y observar cómo se comporta el sistema en algunos puntos externos al rango experimental estudiado anteriormente. Esto sirve para estudiar el efecto de curvatura del sistema. Gracias a estas nuevas observaciones junto con las que nos proporciona el diseño factorial, podremos obtener los coeficientes necesarios para adaptar el modelo al sistema bajo estudio. En este caso, vemos que además de los coeficientes $\beta_i$, y $\beta_{ij}$, también tenemos los coeficientes $\beta_{ii}$, que son los coeficientes cuadráticos de cada factor. Para encontrar los valores de los coeficientes, debemos aplicar alguna metodología que nos ayude a encontrar los valores de los parámetros, que hagan que el modelo se ajuste lo mejor posible a nuestro sistema basándonos en los resultados obtenidos en la experimentación. Por ejemplo por regresión múltiple o con el método de mínimos cuadrados.

# 3.2. Método Simplex

## *3.2.1. Procedimiento*

El Método Simplex es un método analítico de optimización de problemas de programación lineal. Se trata de un algoritmo iterativo que va mejorando la solución paso a paso. El proceso concluye cuando no es posible seguir mejorando dicha solución.

Este método secuencial es ampliamente utilizado en el campo de la ingeniería y en química analítica. El método simplex, como su propio nombre indica, se basa en una serie de algoritmos muy simples que pueden ser implementados muy fácilmente. Es un método que funciona muy bien con la presencia de error experimental, y pese a su sencillez, es un método muy potente capaz de optimizar sistemas controlados por un gran número de variables independientes.

El proceso que sigue este método para llegar a la solución óptima es un procedimiento iterativo. A la hora de optimizar un sistema, dependiendo de cuál sea el interés del estudio se puede querer buscar un óptimo que sea un máximo, o bien un mínimo, es decir, maximizar o minimizar una variable. Imaginemos que tenemos un sistema donde la variable respuesta se ve influenciada por varios factores, y nosotros queremos maximizar esta respuesta. Este ejemplo es como los que hemos estudiado hasta ahora. Si entonces decidimos optimizar esta variable respuesta, que en este caso es maximizarla, con el método simplex, el procedimiento que este sigue es el siguiente: partiendo del valor de la función objetivo en un vértice cualquiera, el procedimiento consiste en buscar sucesivamente otro vértice que mejore al anterior. La búsqueda se hace siempre a través de los lados del polígono (o de las aristas del poliedro, si el número de variables es mayor). Cómo el número de vértices (y de aristas) es finito, siempre se podrá encontrar la solución.

Este método se basa en la siguiente propiedad: si la función objetivo, *f*, no toma su valor máximo en el vértice A, entonces hay una arista que parte de A, a lo largo de la cual *f* aumenta.

En el caso de que trabajáramos con una superficie de segundo orden, evidentemente esta tendría cierta curvatura. Si intentáramos aplicar este método a una superficie de respuestas de este tipo, lo que conseguiríamos sería encontrar un máximo relativo de la función, ya que en un punto así, haciendo variaciones infinitesimales en la función, la respuesta decrecería hacia todos los lados. Por lo tanto habríamos encontrado un máximo relativo de la función pero no podríamos estar seguros de que se tratara de la solución óptima. Es por esto que debemos ir con cuidado a la hora de aplicar el método simplex para optimizar un sistema.

En principio este método solo es aplicable a sistemas que se comportan linealmente, ya que en estos no pueden haber máximos relativos, y por lo tanto, si encontramos un punto donde se maximiza la respuesta podemos estar seguros de que estamos en el punto óptimo.

Por otro lado, si trabajamos con una superficie no lineal, debemos estudiarla cuidadosamente antes de decidir de qué metodología aplicamos para encontrar la solución óptima. En un principio deberíamos descartar el método simplex, porque, como ya hemos dicho, este nos podría dar un máximo relativo, y por lo tanto no encontraríamos la solución óptima. Sin embargo, si solo estamos interesados en estudiar el sistema dentro de un rango, podemos graficar la función para ver cómo se comporta dentro de este rango. Si observamos que la función solo presenta un máximo en este intervalo sí que podemos aplicar el método simplex, ya que en cuanto encuentre la combinación que proporciona la máxima respuesta, podremos estar seguros de que se trata del punto óptimo dentro del rango estudiado.

### *3.2.2. Planteamiento*

A la hora de optimizar un sistema, es muy importante hacer el planteamiento correctamente. El planteamiento de un problema de este tipo es matemáticamente muy simple, pero conceptualmente suele resultar más complicado encontrar la mejor manera de plantearlo.

Para empezar, hay que determinar cuál es la función objetivo, es decir, que es lo que debemos optimizar. Lo más común es que se quiera maximizar o minimizar una respuesta que se ve afectada por varios factores. En nuestro caso, siguiendo el ejemplo que hemos desarrollado a lo largo del trabajo, está claro cuál es la función objetivo, debemos maximizar el rendimiento de la reacción química, el cual se ve afectado por varios factores. En este caso, y en el campo de la experimentación en general, se ve muy claramente cuál es la función objetivo y parece algo muy básico, pero hay que tener en cuenta que no siempre se detecta tan fácilmente, y a veces, es el principal problema que nos encontramos a la hora de optimizar un sistema.

Una vez definida la función objetivo, hay que especificar las restricciones del problema, es decir, delimitar un área donde es posible trabajar. En las restricciones debemos indicar todos los valores que las variables no pueden tomar por razones físicas, o bien porque solo estamos interesados en estudiar el sistema dentro de un rango.

Las restricciones que realicemos será lo que impondrá unas barreras que harán que sea posible encontrar un óptimo. Imaginaros que trabajamos con una función lineal. A la hora de hacer las restricciones debemos fijar cuales son los valores máximos y mínimos que pueden tomar los factores. Si no impusiéramos estas restricciones, el método simplex no encontraría una solución concreta, ya que la respuesta no pararía nunca de crecer, y matemáticamente la solución se encontraría en el infinito, en el caso de que la pendiente fuera positiva, o en el menos infinito, en el caso de que este fuera negativa.

# CAPÍTULO 4: ESTUDIO DEL USO DE AMINAS PARA LA ELIMINACIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES DE CIANURACIÓN

# 4.1. Introducción

Los metales preciosos son generalmente recuperados de los minerales mediante lixiviación con cianuro. La lixiviación es un proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido.

Esta técnica tiene aplicación en numerosos campos, como por ejemplo, la obtención del azúcar, el cual se separa por lixiviación de la remolacha con agua caliente; la recuperación de los aceites vegetales a partir de semillas, como los de soja y de algodón mediante la lixiviación con disolventes orgánicos; o la extracción de colorantes, que se realiza a partir de materias sólidas por lixiviación con alcohol o soda. Además de en todas estas aplicaciones, esta técnica de separación tiene una gran importancia en el ámbito de la metalurgia ya que se utiliza mayormente en la extracción de algunos minerales, tales como oro y plata.

En este proceso, además del oro y la plata contenidos en el mineral, están presentes elementos que pueden reaccionar y disolverse causando dificultades en el proceso. Uno de estos constituyentes, el cual puede estar presente en mayor proporción que el oro y la plata es el cobre.

Un comportamiento típico de las plantas de cianuración es que se suele tener una buena disolución del oro y la plata y una buena recuperación en la precipitación de estos metales solo durante el inicio de la operación. Después de unas cuantas semanas, la eficiencia de extracción disminuye, aún cuando se sigue manteniendo la misma concentración de cianuro libre. Este es un problema común en el caso de minerales que contienen cobre soluble (e.g., calcocita ($Cu_2S$), bornita ($FeS\cdot_2Cu_2S\cdot CuS$), malaquita [$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$], azurita [$_2CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$], covelita (CuS) y cuprita ($Cu_2O$)). En la práctica común de cianuración en la que se recircula la solución de cianuro, cuando la concentración de cobre va aumentando, se dice que la solución se contamina, deteriorándose la eficiencia de extracción de oro y plata. Esto significa una desventaja económica en términos del exceso en el consumo de cianuro para mantener una lixiviación adecuada de los metales preciosos.

Con tal de eliminar al máximo la presencia de cobre y así aumentar la eficiencia del proceso, tanto desde un punto de vista económico como ambiental, estudiaremos la posible remoción de cianuro de cobre en soluciones sintéticas similares a licores industriales que presentan el problema de alto cobre (730 ppm de Cu, 2700 mg/L CN), utilizando diferentes aminas para separar el cobre en forma de precipitado.

En este estudio, vamos a evaluar la eficiencia de diferentes aminas a la hora de eliminar el cobre de las disoluciones, y una vez seleccionada la amina que consideramos óptima para el proceso, realizaremos un diseño factorial $2^2$ utilizando como variables el pH y la concentración del reactivo adicionado con tal de maximizar la eliminación de dicho material.

El proceso de eliminación de cobre utilizando aminas, consiste en hacer reaccionar dichas aminas con el cobre soluble, formando un sólido que pueda separarse fácilmente por filtración.

## 4.2. Evaluación de la eficiencia de las aminas

El primer paso, consiste en realizar una serie de experimentos preliminares para averiguar cuál es la amina que ofrece un mayor rendimiento en la eliminación del cobre. Para ello, disponemos de un total de cuatro aminas diferentes, con las que vamos a realizar pruebas y medir el porcentaje de cobre eliminado con cada una, trabajando en condiciones idénticas con cada una de ellas.

La *tabla 4.1* muestra las cuatro aminas de las que disponemos. La tabla también muestra la codificación que utilizaremos para referirnos a ellas a partir de ahora.

**Tabla 4.1.** *Aminas empleadas en el experimento.*

| **Aminas** | **Fórmula** | **Codificación** |
|---|---|---|
| Quartamin 2050 | $R\text{-}N(CH_3)_3CL$ | D25A |
| Quartamin 60 | $R'\text{-}N(CH_3)_3CL$ | H25A |
| Dodecilamina | $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ | D4A |
| Quartamin D86P | $2R''\text{-}N(CH_3)_3CL$ | D25P |

Por otra parte, debemos preparar la solución problema, simulando las soluciones industriales que presentan el problema de alto cobre. Se prepara una solución que contiene 730 mg/L de cobre y 2700 mg de cianuro/L. Para ajustar el pH se le añade a cada litro de solución: 2.8879 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 99%, 5.1357 g NaCN 99.1% y 1.184 g CaO 92.8%. La disolución resultante tiene un pH de 12. Para volver a ajustar el pH cuando deseemos trabajar a valores inferiores del mismo, se le añadirá ácido sulfúrico 2.5 N.

Una vez tenemos los reactivos y la solución problema, procedemos a realizar una serie de experimentos para evaluar la eficiencia de cada amina en el proceso. Previamente se mide la concentración exacta de cobre en cada solución por absorción atómica mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 2380. Se realizan pruebas a dos pHs diferentes, 12 y 8. El resto de factores por los que podría verse influenciado el rendimiento de la reacción se fijan para todos los experimentos, y se realizan los experimentos en orden aleatorio, evitando así, que los rendimientos observados puedan ser fruto del efecto de factores externos, y no de las aminas, y llevarnos a tomar decisiones erróneas.

El experimento consiste en añadir 0.025 g de cada uno de los compuestos a 100 ml de solución, haciendo dos pruebas con cada amina, a pH 12 y 8. En cuanto los compuestos han reaccionado con el cobre soluble, se filtra la solución resultante

con papel de filtrado lento (tamaño de poro 1.5 micrones). Una vez realizado el experimento, se vuelve a medir la concentración de la muestra resultante por absorción atómica, viendo así cual es el porcentaje de cobre que ha sido eliminado.

La *tabla 4.2* muestra los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos. La concentración de cobre en las soluciones iniciales es de 733 mg/L en todos los casos. En el caso del compuesto D25P no se logró eliminar nada de cobre, por lo que se desestimó su posible uso en el experimento, y por lo tanto no aparece en la tabla.

En la tabla aparece la concentración de cobre después de la reacción, la concentración de la amina remanente, y el porcentaje de cobre eliminado en cada caso. Se puede observar que los resultados obtenidos para las los experimentos realizados a pH=8 son mucho mejores, llegando hasta a un 8.63% de cobre eliminado con el compuesto H25A. En cambio, cuando trabajando a pH=12, el mejor resultado obtenido es con la amina D25A con una eliminación del 3.13%

**Tabla 4.2.** *Eliminación de cobre obtenida con cada una de las aminas a pH 12 y 8.*

| Amina | Concentración final Cu (mg/L) | Eliminación Cu (%) |
|---|---|---|
| | ***pH=12*** | |
| D25A | 710,67 | 3,13 |
| H25A | 720 | 1,82 |
| D4A | 721 | 1,73 |
| | ***pH=8*** | |
| D25A | 696,33 | 5,09 |
| H25A | 670,33 | 8,63 |
| D4A | 675 | 8 |

Después de analizar los resultados obtenidos se escoge la amina H25A para llevar a cabo el diseño experimental ya que es la que ofrece un mayor rendimiento de todas las probadas.

# 4.3. Diseño factorial $2^2$

Una vez seleccionada la amina que utilizaremos como reactivo en la eliminación de cobre, nuestro interés en el proceso es conocer cómo influyen varias variables sobre el rendimiento de dicha eliminación. Vamos a estudiar los efectos del pH y de la concentración de reactivo añadido. Dado que es un experimento donde estamos interesados en averiguar cómo influyen *k* factores en el rendimiento de la reacción y descubrir si existe interacción entre ellos, el diseño factorial $2^k$ es la estrategia óptima.

Vamos a construir el diseño experimental y el plan de experimentos de la misma manera que en el ejemplo del capítulo 2. Lo primero que debemos tener claro, es a que niveles vamos a estudiar cada uno de los factores. La *tabla 4.3* muestra el dominio experimental.

**Tabla 4.3.** *Factores y dominio experimental.*

| **Factores** | **Dominio experimental** | |
|---|---|---|
| | Nivel (-) | Nivel (+) |
| $x_1$: pH | 9 | 12 |
| $x_2$:Concentración amina | 0,25 | 5 |

Esta tabla también muestra la codificación asociada a los factores, asignando el valor inferior de cada factor al signo (-) y el valor superior al signo (+). Cada uno de los factores se va a estudiar a dos niveles, se estudiará la reacción a pH 9 (nivel -) y 12 (nivel +), y con una concentración de amina añadida de 0.25 g/L (nivel -) y 5 g/L (nivel +).

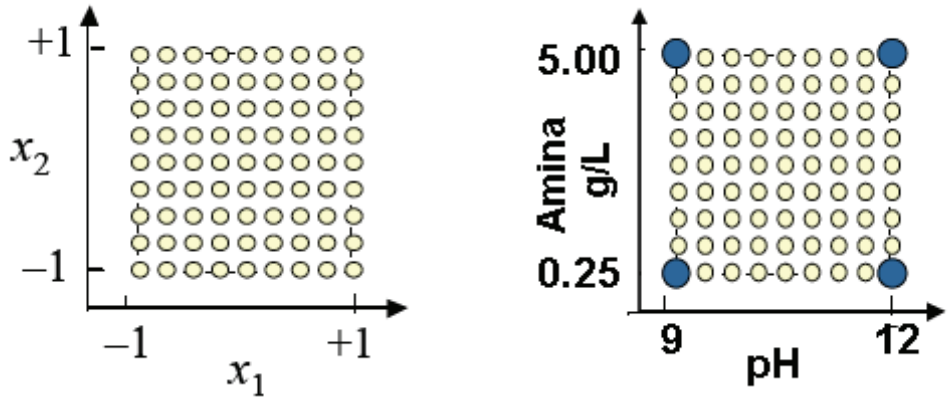


***Figura 4.1.*** *Representación gráfica del dominio experimental de los factores estudiados. Los puntos de los vértices corresponden a cada uno de los experimentos del diseño.*

La *figura 4.1* muestra la representación gráfica del dominio experimental tanto con las unidades reales de cada factor (izquierda) como con las variables codificadas (derecha). Cada punto en los vértices del cuadrado que se forma, es un experimento a realizar. Para llevar a cabo el diseño experimental, debemos realizar experimentos con todas las posibles combinaciones de los niveles de cada factor, y anotar las respuestas observadas. Para ello construimos la matriz de experimentos junto con el plan de experimentación y anotamos los rendimientos obtenidos. Los experimentos se realizan en orden aleatorio con tal de evitar que intervengan factores externos a la reacción y que no se pueden controlar, y nos hagan interpretar erróneamente los resultados.

Realizamos cada experimento por triplicado, para así poder calcular el error experimental y obtener unos resultados más fiables. La *tabla 4.4*, muestra la matriz de diseño con el promedio de las respuestas observadas en cada experimento. Los resultados de cada experimento individual se muestran en la *tabla 4.5*.

**Tabla 4.4.** *Plan de experimentación. Matriz de los experimentos y respuestas promedio observadas.*

| | **Matriz de experimentos** | | **Plan de experimentación** | | **Eliminación de cobre (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| | x1 | x2 | pH | Amina (g/L) | Respuesta promedio |
| 1 | - | - | 9 | 0,25 | 9,43 |
| 2 | + | - | 12 | 0,25 | 0,06 |
| 3 | - | + | 9 | 5 | 61,05 |
| 4 | + | + | 12 | 5 | 55,84 |

**Tabla 4.5.** *Respuestas observadas en cada experimento individual.*

| | **Eliminación de cobre (%)** | | |
|---|---|---|---|
| | Respuesta 1 | Respuesta 2 | Respuesta 3 |
| 1 | 9,51 | 9,00 | 9,79 |
| 2 | 0,05 | 0,09 | 0,05 |
| 3 | 60,25 | 61,63 | 61,27 |
| 4 | 55,54 | 55,12 | 56,87 |

### 4.3.1. Cálculo de los efectos

Combinando los diferentes resultados obtenidos, podemos calcular los efectos que afectan a esta respuesta, que son los efectos principales de cada factor y el efecto de interacción entre ellos. También calcularemos el valor promedio de todas las respuestas observadas. Para hacer esto, usaremos el algoritmo para calcular los efectos que hemos desarrollado en el apartado 2.2.4 del capítulo 2.

Empezaremos definiendo la matriz de los efectos (**X**), que contiene tantas columnas como efectos, y tantas filas como experimentos. Esta matriz está compuesta únicamente por signos positivos (+) y signos negativos (-), los cuales se determinan de la siguiente manera: la primera columna corresponde al valor promedio de todas las respuestas observadas y todos los elementos contenidos en ella son signos positivos; la segunda y tercera columna corresponden a los efectos principales de cada factor, y los elementos que contiene, son los mismos que aparecen en la matriz de los experimentos; por último, está la columna del efecto de interacción entre los dos factores, la cual se forma multiplicando los elementos de la fila correspondiente de las columnas de los efectos principales (columnas 2 y 3):

**Tabla 4.6.** *Matriz de los efectos de un diseño factorial $2^2$.*

| M | 1 | 2 | 12 |
|---|---|---|---|
| + | - | - | + |
| + | + | - | - |
| + | - | + | - |
| + | + | + | + |

Además de esta matriz, también debemos definir el vector columna **y**, este vector contiene todos los promedios de las respuestas para cada experimento, es decir, los valores de la última columna de la *tabla 4.4*.

$$y = \begin{bmatrix} 9.43 \\ 0.06 \\ 61.05 \\ 55.84 \end{bmatrix}$$

Multiplicamos la transpuesta de la matriz **X** por el vector **y**:

$$X^t y = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 9.43 \\ 0.06 \\ 61.05 \\ 55.84 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 126.39 \\ -14.58 \\ 107.40 \\ 4.16 \end{bmatrix}$$

Y multiplicando cada valor por el coeficiente correspondiente, que un diseño $2^2$ es +1/2 para todos los efectos menos para el valor promedio, donde es +1/4, obtenemos los valores de los efectos:

$$\begin{bmatrix} \bar{Y} \\ 1 \\ 2 \\ 12 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 31.60 \\ -7.29 \\ 53.70 \\ 2.08 \end{bmatrix}$$

El valor promedio (31.60) indica alrededor de que valor están distribuidas las respuestas. Si ningún factor tuviera efecto en la eliminación de cobre de la solución, la distribución de los valores sería debida únicamente al error experimental. Por otro lado, si el sistema se comportara linealmente, este sería el valor predicho en el centro del sistema, es decir, cuando los factores toman el nivel 0 de las variables codificadas, que corresponde a la media aritmética entre el nivel inferior y el nivel superior de las variables reales.

El efecto principal del pH (-7.29) indica que al variar el pH del nivel inferior (9) al nivel superior (12) el porcentaje de cobre eliminado disminuye en un 7.29% de promedio. Es decir, una disminución del pH aumenta la eficiencia del proceso, por lo que, en el futuro, deberíamos trabajar a pHs bajos ya que así se obtienen mejores resultados. Sin embargo, todavía no nos podemos fiar de este valor, ya que podría existir un efecto de interacción que haga que la respuesta varíe de diferente manera ante una disminución del pH trabajando a diferentes niveles de concentración de reactivo.

El efecto principal de la concentración de la amina tiene un efecto mucho mayor, es igual a 53.70, esto significa que al incrementar la concentración del nivel inferior (0.25 g/L) al nivel superior (5 g/L), el porcentaje de cobre eliminado incrementa en un 53.70%.

El último efecto indica si hay interacción entre los dos factores, es decir, si el efecto que tiene un factor sobre la respuesta depende de que valor esté tomando el otro factor. En este caso el efecto es de un 2.08%. Para interpretarlo, estudiaremos el efecto de la concentración de la amina a diferentes niveles de pH.

Si observamos el porcentaje de eliminación de cobre en los experimentos donde se ha trabajado a pH=9 (experimentos 1 y 3), y calculamos el efecto que tiene un incremento de la concentración a este pH:

$$C^{-} = 61.05 - 9.43 = 51.62\%$$

Hacemos lo mismo a pH=12:

$$C^{+} = 55.84 - 0.06 = 55.78\%$$

El primer valor indica que un incremento de la concentración cuando trabajamos a pH=9, incrementa la eliminación de cobre en un 51.62%, cuando el mismo incremento si estamos trabajando a pH=12, tiene un efecto ligeramente superior, 55.78%.

El efecto de interacción entre los factores se calcula como la mitad de la diferencia entre estos dos valores. Esto nos indica que el efecto de los factores es ligeramente superior cuando el otro factor toma valores altos.

### *4.3.2. Estimación del error de los efectos*

El hecho de haber realizado cada experimento por triplicado, nos permite calcular el error experimental cometido en las observaciones así como el error estándar correspondiente a cada efecto calculado, cosa que es fundamental a la hora de interpretar los valores obtenidos de los efectos, ya que debemos asegurarnos que los valores calculados son debidos en su mayor parte al efecto de los factores sobre la respuesta y no únicamente al error experimental.

Para calcular dichos errores seguiremos el mismo procedimiento que en el apartado 2.2.2 del capítulo 2.

Empezaremos calculando la varianza de cada una de las respuestas promedio, como hemos realizado cada uno de los experimentos 3 veces, podremos calcular la varianza asociada a cada uno de estos valores con 2 grados de libertad. Calcularemos la varianza de cada muestra usando la siguiente expresión:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \qquad (4.1)$$

Donde $y_i$ es cada una de las respuestas individuales observadas en cada experimento, y $\bar{y}$ es el valor promedio de las tres respuestas obtenidas en dicho experimento. La *tabla 4.7* muestra los valores de la varianza obtenidos para cada experimento:

**Tabla 4.7.** *Varianza obtenida para cada experimento.*

| | $y_1$ | $y_2$ | $y_3$ | $\bar{y}$ | $s^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9,51 | 9,00 | 9,79 | 9,43 | 0,1604 |
| 2 | 0,05 | 0,09 | 0,05 | 0,06 | 0,0005 |
| 3 | 60,25 | 61,63 | 61,27 | 61,05 | 0,5124 |
| 4 | 55,54 | 55,12 | 56,87 | 55,84 | 0,8346 |

Como cada experimento tiene el mismo número de repeticiones, y teniendo en cuenta que cada una de estas tiene 2 grados de libertad ($v_i = n_i - 1 = 3 - 1 = 2$), podemos calcular la varianza asociada al conjunto de todos los experimentos usando la *ecuación 2.6*

$$s^2 = \frac{(2\times 0.1604) + (2\times 0.0005) + (2\times 0.5124) + (2\times 0.8346)}{2+2+2+2} = 0.377$$

Y calculando la raíz cuadrada de este valor obtenemos la desviación estándar que corresponde al error experimental cometido en cada una de las observaciones:

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{0.377} = 0.614\%$$

Ya hemos calculado el error asociado a cada una de las observaciones, pero con esto aun no podemos interpretar si los valores de los efectos calculados son fiables o no, para esto debemos calcular el error estándar asociado a los efectos.

Como hemos visto, el cálculo de cada efecto se obtiene mediante la combinación lineal de cuatro valores, y en cada uno de ellos con un coeficiente $a_i = +1/2$. Asumiendo que estos valores son estadísticamente independientes, podemos aplicar la *ecuación 2.8* para calcular la varianza de un efecto. En este caso aplicaremos el coeficiente $a_i^2 = +1/4$. Por otro lado, cada valor de dicha combinación lineal es un promedio entre tres respuestas, ya que los experimentos se han hecho por triplicado, por lo tanto, si la varianza de cada efecto individual es de 0.377, para obtener la varianza de los promedios realizados, la debemos dividir por 3.

$$\hat{V}(efecto) = \left(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}\right)\times\left(\frac{0.377}{3}\right) = 0.126$$

Y calculando la raíz cuadrada de la varianza de un efecto obtenemos la desviación estándar, la cual es igual al error estándar del efecto:

$$s(efecto) = \sqrt{0.126} = 0.354\%$$

### 4.3.3. Interpretación de los resultados

**Tabla 4.8.** *Estimación de los efectos con sus respectivos errores estándar.*

| Efecto | Estimación ± error |
|---|---|
| Valor promedio ( $\overline{y}$ ) | 31.60 ± 0.177 |
| Efecto del pH (1) | -7.29 ± 0.354 |
| Efecto de la concentración de amina (2) | 53.70 ± 0.354 |
| Efecto de interacción (12) | 2.08 ± 0.354 |

En la *tabla 4.8* tenemos los valores de cada uno de los efectos obtenidos con sus respectivos errores estándar. Como se puede observar, el error aplicado al valor promedio, es la mitad del error de los efectos, esto se debe a que al calcular el valor de este efecto se le aplica un coeficiente $a_i = +1/4$ que es la mitad que el coeficiente aplicado a los demás efectos.

Lo primero que tenemos que hacer a la hora de interpretar los valores obtenidos, es comparar dichos valores con el error estándar y seleccionar solo aquellos efectos cuyo valor sea debido realmente al efecto en sí y no al error. Para ello construiremos un intervalo de confianza usando una distribución t de Student con un nivel de confianza del 95% como el de la *expresión 2.9*. Teniendo en cuenta que la varianza de los efectos la hemos calculado a partir de una combinación de cuatro valores, y que cada uno de esos valores tenía 2 grados de libertad, el valor del error de los efectos obtenido tiene 8 grados de libertad. De modo que en un intervalo con un nivel de confianza del 95% y con 8 grados de libertad, el intervalo aplicado es:

$$t_8 \times s(efecto) = 2.306 \times 0.354\% = 0.816\%$$

Ahora debemos seleccionar únicamente los efectos cuyo valor sea mayor a 0.816%. En este caso, todos los efectos son mayores a este incremento, por lo que todos ellos se deben al efecto de los factores y no al error, y por lo tanto, todos deben ser considerados a la hora de interpretarlos.

El efecto de interacción no es muy grande, es el menor de los tres efectos calculados, pero aun así, hemos visto que es lo suficientemente grande como para tenerlo en cuenta. En la *figura 4.2* representamos el diagrama de los resultados.

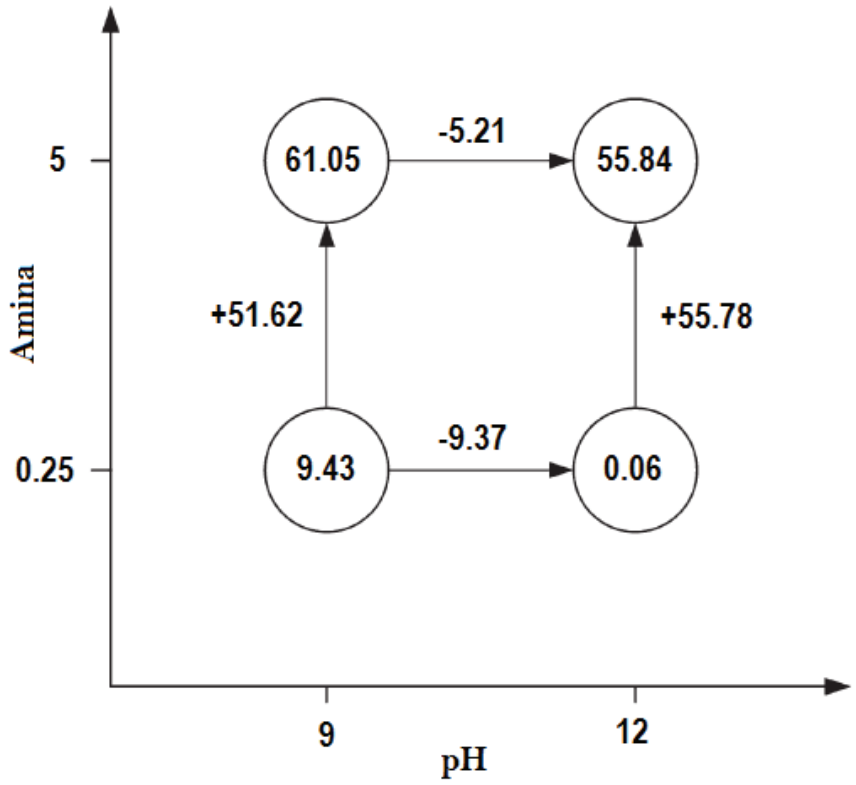


***Figura 4.2.*** *Diagrama de los resultados obtenidos.*

Observando este diagrama vemos el efecto que tienen los diferentes factores sobre la respuesta, y vemos que su efecto es ligeramente diferente trabajando a distintos niveles del otro factor.

Interpretando estos valores podemos sacar tres conclusiones claras:

- Una disminución del pH incrementa el porcentaje de cobre eliminado de la disolución en un 7.29%, y este efecto es más elevado trabajando a concentraciones bajas de la amina (9.37% frente a 5.21%).
- La concentración de la amina utilizada tiene el efecto más importante en esta reacción, a mayor concentración mayor es el porcentaje de cobre eliminado. Un incremento de la misma, incrementa la eliminación de cobre en un 53.70%. Este efecto es ligeramente mayor cuando trabajamos a pH altos (55.78% frente a 51.62%).
- El mejor resultado se obtiene trabajando a un pH de 9 y con una concentración de 5 g/L de la amina, eliminando un 61.05% del cobre de la solución.

### 4.3.4. Construcción del modelo estadístico

El modelo estadístico lo construiremos de la misma manera que en el apartado 2.2.5 del capítulo 2. La *ecuación 2.12* expresa una función que relaciona los valores que toman las variables codificadas con la respuesta obtenida mediante una combinación de los valores de las variables y los efectos de variaciones unitarias de los factores en los ejes codificados:

$$y(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon(x_1, x_2)$$

Los valores que hemos calculado de los efectos representan el efecto que tiene cada factor al variar del nivel inferior del factor (-1) al nivel superior del mismo (+1), es decir que los hemos calculando aplicando variaciones de 2 unidades sobre los ejes codificados. Por lo tanto podemos deducir que los efectos debidos a variaciones de una unidad en los ejes codificados son la mitad de los efectos calculados anteriormente. Los coeficientes beta (β) expresan el valor exacto de estos efectos asociados a toda la población. Debido a que nosotros no disponemos de dichos valores, ya que deberíamos realizar un número infinito de experimentos para poder calcularlos, haremos el cálculo usando los efectos obtenidos a partir de nuestra muestra y los utilizaremos como estimadores del valor real de la población. Los coeficientes que representan los efectos calculados a partir de la muestra los representaremos con la letra *b*.

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \hat{\eta}(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2$$

De modo que los valores de los coeficientes *b* serán la mitad de los efectos calculados, excepto el valor promedio que seguirá siendo el mismo:

$$b_0 = 31.60$$
$$b_1 = -3.64$$
$$b_2 = 26.85$$
$$b_{12} = 1.04$$

Aplicando esta expresión a nuestro experimento obtenemos el modelo estadístico correspondiente:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = 31.60 - 3.64 x_1 + 26.85 x_2 + 1.04 x_1 x_2$$

Suponiendo que este modelo se ajusta a nuestro sistema, esta expresión nos puede ayudar a interpolar o extrapolar para hallar que valores obtendríamos de la respuesta utilizando otros valores de los factores. Incluso podemos optimizar el rendimiento de la reacción utilizando el método *simplex*.

Hay que tener en cuenta que al substituir los valores de $x_1$ y $x_2$ en esta ecuación, debemos usar los valores codificados, los cuales los podemos transformar nuevamente a los valores reales de los factores mediante las siguientes expresiones:

$$pH = x_1 \times \frac{(12-9)}{2} + \frac{(12+9)}{2} = 1.5x_1 + 10.5$$

$$Conc. = x_2 \times \frac{(5-0.25)}{2} + \frac{(5+0.25)}{2} = 2.375x_2 + 2.625$$

## 4.4. Optimización simplex

Como hemos visto en el capítulo 3, no siempre podemos utilizar el método *simplex* para optimizar un sistema. En principio, este es un método exclusivamente aplicable a sistemas que se comportan linealmente.

El modelo que hemos utilizado para definir el sistema en este caso, no es un modelo lineal, ya que, el hecho de que esté presente el término con el efecto de interacción entre los dos factores, hace que exista cierta curvatura en la función, y por lo tanto, en un principio deberíamos buscar una forma alternativa para optimizar la función. Sin embargo, el valor de este efecto es muy pequeño, por lo que antes de desestimar por completo este método de optimización vamos a estudiar cómo se comporta el modelo.

Si hacemos la representación gráfica del modelo obtenido, obtenemos la superficie de respuestas que define el sistema. Esta representación se muestra en la *figura 4.3*.

Al tener un efecto de interacción tan reducido, aunque estemos utilizando un modelo que define un sistema no lineal, como vemos en la representación, esta se comporta prácticamente como una función lineal, ya que la superficie de respuestas resultante es prácticamente plana. La representación la hemos realizado dentro del rango experimental estudiado e incluso hemos representado valores superiores de la concentración de la amina, para estudiar el comportamiento de la función hasta que se alcanzan valores del 100% de la eliminación de cobre.

Visto esto, aunque el modelo obtenido no es un modelo lineal, vamos a interpretarlo como si lo fuera, y optimizaremos el sistema aplicando el método *simplex*.

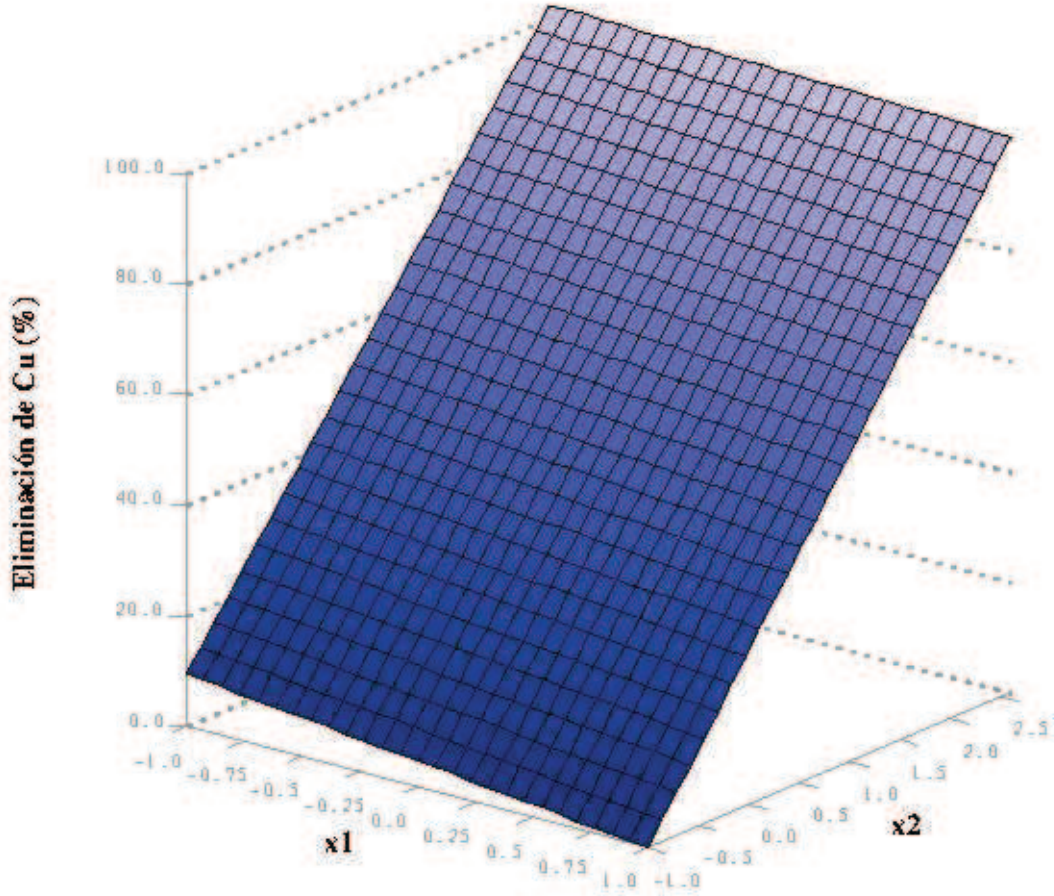


***Figura 4.3.*** *Superficie de respuestas definida por el modelo estadístico.*

Para optimizar este sistema usando el método *simplex* debemos definir cuidadosamente la función objetivo y las restricciones que creamos oportunas. Debido a que este estudio tiene como objetivo eliminar al máximo el cobre que se encuentra en la solución problema, para aumentar el rendimiento de la posterior extracción de oro y plata de la misma, la función objetivo está clara en este caso, debemos maximizar el porcentaje de cobre eliminado, es decir, la respuesta $\hat{y}(x_1, x_2)$. En cuanto a las restricciones, debemos tener en cuenta que la respuesta representa un porcentaje, por lo tanto, alcanza su máximo cuando es igual a 100. Por otro lado, ya que sabemos que el redimiendo aumenta a medida que disminuye el pH, si no restringimos los valores que puede tomar este, al optimizarlo nos daría valores de menos infinito, lo cual, obviamente no es físicamente posible. Este valor lo vamos a restringir entre los mismos valores que hemos experimentado anteriormente, entre 9 y 12, es decir los niveles -1 y +1 de las variables codificadas, ya que no nos interesa trabajar con una solución muy ácida. En cuanto a los valores de la concentración solo los vamos a

restringir asignándole un mínimo, poniendo como mínima concentración la correspondiente al nivel inferior estudiado, 0.25 g/L.

Todas estas condiciones las expresamos de la siguiente manera:

- Función objetivo:

$$MAX(\hat{y}) = 31.60 - 3.64x_1 + 26.85x_2 + 1.04x_1x_2$$

- Restricciones:

$$\hat{y} \leq 100$$

$$-1 \leq x_1 \leq +1$$

$$-1 \leq x_2$$

Este problema lo podemos resolver con un software de optimización apropiado que aplique el método simplex, como puede ser el *GAMS*, o el complemento *SOLVER* del *Excel*.

Una vez optimizado el problema con las condiciones especificadas, obtenemos un resultado donde teóricamente se obtiene una eliminación del cobre del 100% utilizando los siguientes valores para las variables codificadas:

$$x_1 = -1$$
$$x_2 = 2{,}50920245398773$$

Convirtiendo estos valores a los valores reales de los factores usando las expresiones especificadas anteriormente:

$$pH = 9$$
$$Conc. = 8{,}58435583 \text{ g/L}$$

Redondeando el resultado:

$$pH = 9$$
$$Conc. = 8{,}6 \text{ g/L}$$

Esta optimización la hemos realizado poniendo como restricción que el pH no puede tomar un valor inferior a 9, ya que este es el nivel inferior del rango en el que hemos experimentado. Sin embargo, en los experimentos previos para la evaluación de la eficiencia de las aminas, hemos tomado un pH ligeramente más ácido, igual a 8. A continuación vamos a realizar una nueva optimización tomando como valor inferior del pH el mismo que en el estudio previo al diseño factorial (8). El pH tiene un efecto negativo sobre la respuesta, es decir, que a menor pH mayor es la eliminación de cobre, pero este es mucho más pequeño que el efecto que tiene la concentración. Esta nueva optimización nos proporcionará más información sobre la relevancia de este efecto, ya que si dejamos que el pH tome valores inferiores, veremos en qué proporción disminuye la concentración necesaria de la amina para alcanzar una eliminación del 100%.

Reformulamos la función objetivo y las restricciones para la nueva optimización. Lo único que cambia en este caso es el valor inferior que debe tomar el pH, que es un pH igual a 8, y convirtiéndolo a la variable codificada $x_1$, es igual a -1.667.

- Función objetivo:

$$MAX(\hat{y}) = 31.60 - 3.64x_1 + 26.85x_2 + 1.04x_1x_2$$

- Restricciones:

$$\hat{y} \leq 100$$

$$-1.667 \leq x_1 \leq +1$$

$$-1 \leq x_2$$

Los resultados obtenidos para esta optimización, obteniendo de nuevo una eliminación del 100%, son:

$$x_1 = -1.667$$
$$x_2 = 2{,}48173777050141$$

Convirtiendo los valores de las variables codificadas a los valores que toman los factores:

$$pH = 7.9995$$
$$Conc. = 8{,}51912720494085 \text{ g/L}$$

Redondeando los resultados:

$$pH = 8$$
$$Conc. = 8{,}52 \text{ g/L}$$

Aplicando el método *simplex* nuevamente, hemos encontrado los valores óptimos que deben tomar las variables por tal de eliminar al máximo el cobre de la solución. Vemos que aplicando los valores calculados al modelo estadístico, obtenemos una eliminación del 100%, esto, evidentemente, es solo el resultado teórico. Lo más probable es que nunca se llegue a eliminar el 100% del cobre, pero nuestro objetivo es acercarnos lo máximo a este valor. Una vez hecho este estudio, deberíamos realizar un nuevo experimento partiendo de los valores calculados y observar cómo se comporta el sistema.

Podemos realizar este proceso de optimización para valores del pH más bajos para ver cómo se comporta el sistema y saber cuál es la cantidad necesaria de amina para eliminar todo el cobre de la solución en función del pH. Si realizamos este proceso para cada unidad de pH obtenemos la siguiente gráfica:

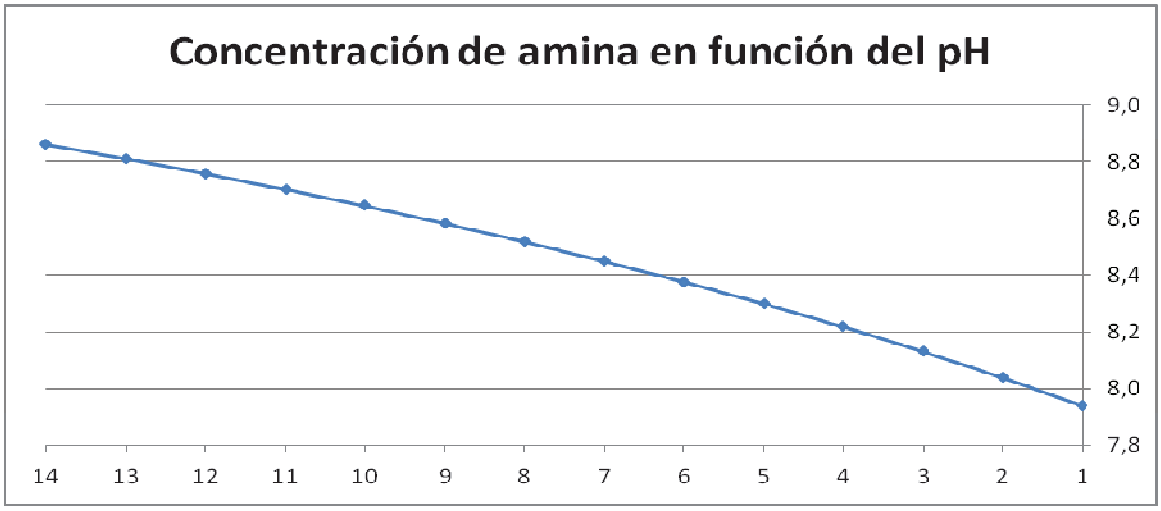


***Figura 4.4.*** *Concentración necesaria de amina para eliminar por completo el cobre de la solución en función del pH.*

# 4.5. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado el proceso de eliminación de cobre mediante aminas, de soluciones de cianuración, para la posterior extracción de oro y plata. En primer lugar, hemos realizado un estudio utilizando diferentes aminas, para evaluar la eficiencia de cada una de ellas. Este estudio lo hemos realizado a 2 pHs diferentes, 8 y 12. Trabajando a un pH de 12, la amina que ha permitido eliminar un mayor porcentaje del cobre de la solución ha sido la amina D25A habiendo eliminado un 3.13%. Cuando hemos trabajado a un pH de 8, la eliminación se ha incrementado significativamente, en este caso, la amina que mejor rendimiento ha mostrado ha sido la amina H25A, que ha eliminado un 8.63%. De las cuatro aminas que teníamos, ha habido una que no ha logrado eliminar nada de cobre con ninguno de los dos pH, esta ha sido la D25P, por lo que la hemos desestimado para una posterior aplicación. Después de este pequeño estudio, hemos seleccionado la amina H25A para realizar un diseño factorial a dos niveles donde hemos estudiado la influencia del pH y de la concentración de la amina sobre la eliminación de cobre.

A continuación hemos realizado el diseño factorial y hemos calculado todos los efectos que afectan a la respuesta. Como hemos visto, el efecto del pH es negativo, con un valor de -7.29, mientras que el efecto de la concentración de la amina es positivo y con un efecto mucho mayor (+53.90). Por otro lado, hemos visto que también existe un efecto de interacción entre los dos factores, este es igual a 2.08%. El hecho de que este valor sea positivo indica que el efecto que tiene cada factor es mayor como mayor sea el valor que toma el otro factor.

Una vez realizado el diseño factorial y habiendo interpretado los resultados, hemos construido el modelo estadístico a partir de los efectos calculados. Este modelo nos ha servido para comprender de mejor manera como se comporta el sistema y para encontrar los valores óptimos de los factores que nos proporcionan una mayor eliminación de cobre. Esta optimización la hemos hecho utilizando el método *simplex*. El proceso de optimización lo hemos realizado varias veces, primero hemos fijado los valores del pH entre los niveles del diseño experimental, es decir, entre 9 y 12. En cuanto a la concentración del catalizador, solo la hemos fijado en el nivel inferior, permitiendo así que pueda tomar valores mayores al nivel superior del diseño por tal de obtener una eliminación del cobre mayor. Una vez planteado el problema hemos aplicado el método *simplex* y hemos encontrado los valores óptimos que nos permiten eliminar el 100% del cobre contenido en la solución. Estos valores son un pH igual a 9 y una concentración de la amina de 8.6 g/L.

Al realizar esta optimización, hemos restringido el valor del pH entre 9 y 12 porque son los valores que hemos estudiado en el diseño experimental. Sin embargo, sabemos que el efecto del pH es negativo, y si permitimos que este tome valores inferiores, la concentración de amina necesaria para eliminar por completo el cobre será inferior. Por otro lado, también sabemos que existe un efecto de interacción, este efecto tiene un valor positivo, lo que significa que como menor sea el valor del pH menor será el efecto de este en la respuesta. Por lo tanto no sabemos hasta qué punto nos interesa trabajar a pHs bajos. Posteriormente hemos realizado una optimización dejando que el pH tome

valores ligeramente más bajos, esta vez lo hemos fijado entre 8 y 12. Al realizar esta nueva optimización, hemos encontrado que trabajando a un pH de 8, la concentración necesaria para eliminar por completo el cobre presente en la solución es de 8.52 g/L.

Finalmente, hemos repetido este proceso para todos los valores unitarios de pH, desde un pH de 14 a un pH igual a 1. Con los resultados obtenidos hemos realizado un gráfico donde se muestra la concentración necesaria para eliminar por completo el cobre de la solución en función del pH. Hemos visto que la solución óptima siempre es aquella que toma el menor pH posible, por lo tanto, esta gráfica muestra todas las combinaciones óptimas posibles para conseguir una eliminación completa. La decisión final de seleccionar una de estas combinaciones se deberá tomar teniendo en cuenta otros factores, como el gasto económico o con qué valores del pH nos conviene trabajar teniendo en cuenta la posterior utilización de la disolución para la extracción de oro y plata.

Al realizar el proceso de optimización hemos extrapolado utilizando en modelo estadístico, asumiendo que este modelo representa adecuadamente el sistema en estudio, ya que con la información de la que disponemos es el modelo más ajustado que podemos encontrar. Sin embargo, habría que realizar experimentos en los puntos que hemos determinado para comprobar la fiabilidad del modelo, y si no se ajustara correctamente, realizar un estudio más avanzado para construir un modelo de superficie de respuestas de segundo orden y volver a optimizar el problema.

# CAPÍTULO 5: ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL

# 5.1. Introducción

Actualmente existe una preocupación muy extendida en todo el mundo por la protección del medio ambiente y la conservación de las energías no renovables. Es por esto que en las últimas décadas se ha mostrado un gran interés en la investigación y desarrollo para encontrar fuentes de energía alternativas que nos permitan reemplazar los combustibles fósiles tradicionales, y que sean más respetuosas con el medio ambiente. La producción de metilester de ácidos grasos, conocido como biodiesel, es una de las alternativas más atractivas.

El Biodiesel es un combustible sustitutivo del gas-oil para motores diesel, el cual puede ser producido partiendo de materias primas agrícolas (aceites vegetales y/o grasas animales), aceites o grasas de fritura usados y metanol o etanol, los cuales también pueden ser obtenidos a partir de productos agrícolas. El biodiesel posee las mismas propiedades que el combustible diesel empleado como combustible para automóviles, y se puede utilizar en motores diesel tanto en su pureza como en una mezcla en cualquier proporción con el diesel obtenido de la refinación del petróleo. Esta alternativa, además, presenta una gran ventaja competitiva desde el punto de vista de la industria, ya que no es necesario efectuar ninguna modificación en los motores para poder emplear este combustible. Importantes fabricantes de vehículos europeos efectuaron pruebas con resultados satisfactorios en automóviles, camiones y ómnibus.

## *5.1.1. Ventajas ambientales*

Desde un punto de vista ambiental, el biodiesel presenta grandes ventajas frente a los combustibles convencionales. Este combustible vegetal reduce los efectos contaminantes desde diversos puntos de vista. Por un lado, elimina completamente las emisiones de $CO_2$ y reduce la producción de hollín entre un 40 y un 60%. También reduce las emisiones de hidrocarburos, que disminuyen entre un 10 y un 50%. El monóxido de carbono también desciende en la misma proporción, entre un 10 y un 50%. Estos indicadores pueden aplicarse para el biodiesel 100% puro, ya que este combustible vegetal también se emplea en combinación con fuentes energéticas de origen fósil.

Además de todas estas reducciones en el impacto ambiental, el biodiesel también reduce de forma importante la emisión de muchos de los denominados hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), que en su mayoría poseen acción cancerígena. Entre ellos, se encuentra el Fenantreno, el Benzoflúorantreno o los Benzopirenos.

Desde el punto de vista de la inflamabilidad y toxicidad, el biodiesel es más seguro que el gas-oil proveniente del petróleo, no es peligroso para el ambiente y es totalmente biodegradable, desapareciendo su presencia por completo en un período menor a 21 días.

### 5.1.2. Proceso de sintetización del biodiesel

La sintetización del biodiesel, consiste en una sencilla reacción de transesterificación de los aceites vegetales, donde los triglicéridos contenidos en estos, reaccionan con alcoholes de cadenas cortas, a menudo metanol, en la presencia de un catalizador.

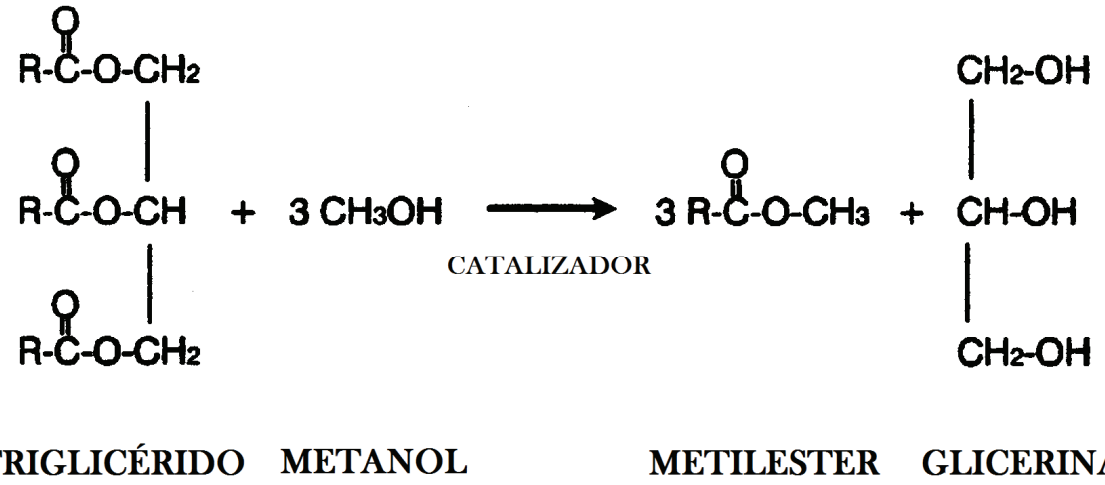


**Figura 5.1.** *Reacción de transesterificación para la sintetización de biodiesel.*

Como se observa en la *figura 5.1*, una molécula del triglicérido reacciona con tres de metanol, formando tres moléculas de metilester y una glicerina.

La glicerina se obtiene como un subproducto de la reacción, y una vez separada de la mezcla obtenida, tiene un gran número de aplicaciones en la industria farmacéutica, de cosméticos o alimentaria, por lo que la reacción no da lugar a residuos, todos los productos obtenidos son aprovechados.

Los aceites vegetales más usados en la producción de biodiesel son el aceite de colza, de girasol, y de soja.

La transesterificación de estos aceites vegetales con metanol, se puede llevar a cabo usando todo tipo de catalizadores, tanto catalizadores homogéneos, ya sean ácidos o alcalinos, como catalizadores heterogéneos , ya sean ácidos, alcalinos, o enzimáticos. El uso de catalizadores homogéneos requiere unos pasos de acondicionamiento y purificación de los productos por tal de separar el catalizador al final de la reacción. En cambio, al realizar la reacción con catalizadores heterogéneos, estos son eliminados muy fácilmente de la mezcla obtenida, haciendo el proceso de purificación mucho más simple.

Este estudio consta de dos partes. El objetivo, en primer lugar, es comparar el rendimiento obtenido en la reacción utilizando diferentes catalizadores y escoger el que se considera óptimo. Una vez hecho esto, usando el catalizador elegido, se construirá un diseño factorial $2^2$ para estudiar el efecto que tienen varios factores en el proceso de obtención del biodiesel, y se escogerán los valores óptimos de los mismos mediante la metodología de superficie de respuestas.

### *5.1.3. Materiales*

Los materiales usados como reactivos en este estudio serán: aceite refinado de girasol, subministrado por la empresa Olibau S.A. (España), y metanol de una pureza del 99%, de Panreac (España).

En cuanto a los catalizadores utilizados en el estudio previo sobre el rendimiento de los mismos, son los siguientes: Hidróxido de sodio, Panreac, España; tres resinas diferentes de fuerte intercambio iónico, tanto de aniones como de cationes. Resinas de intercambio aniónico: Amberlyst A26 y Amberlyst A27. Resinas de intercambio catiónico: Amberlyst 15. Todas ellas de Sigma-Aldrich, España; Dos catalizadores con base de circonio: MELCat XZO645/01, y MELCat XZO658/01. Melchemicals, Gran Bretaña; Un catalizador con base de titanio, TIS, de Engel-hard De Meern B.V., Holanda; Un quelato de titanio (TILCOM STC), Tioxide, Gran Bretaña; Cloruro de estaño (II) ($SnCl_2$), de Panreac, España; Óxido de Magnesio (MgO), de Sigma-Aldrich, España; Una zeolita Y, preparada por calcinación de vapor, ITPV, España; Y por último, una lipasa inmovilizada (Novozym 435), Novo Nordisk, Dinamarca.

## 5.2. Estudio sobre el rendimiento de los catalizadores

Para comparar el efecto que tiene cada uno de los catalizadores mencionados sobre el rendimiento de la reacción, la transesterificación de aceite de girasol con metanol se lleva a cabo bajo las mismas condiciones para cada catalizador. Según la literatura, el rango de la presión de trabajo varía desde la presión atmosférica hasta una presión de 50 bar. En el presente estudio, todos los experimentos se realizan a presión atmosférica para prescindir de los gastos asociados con el trabajo a alta presión. También sabemos que el rendimiento incrementa con la temperatura, sin embargo, la temperatura máxima de trabajo no puede superar el punto de ebullición de los reactivos. Por esta razón, la temperatura elegida por los experimentos es de 60ºC. El tiempo de la reacción será de 8 horas para todos los experimentos, ya que un tiempo de reacción superior sería impracticable desde un punto de vista industrial. La concentración del catalizador, suele variar de 0.5 a 1.5% en masa en reacciones de transesterificación, por lo que se escoge una concentración del mismo del 1%. Por último, según la literatura, la proporción de los reactivos que proporciona

unos mejores resultados es una relación molar de 6:1, que es dos veces la relación estequiométrica, ya que 1 mol de triglicérido reacciona con 3 moles de metanol para formar 3 moles de metilester, de manera que esta relación es la que se utilizará en los experimentos.

La *tabla 5.1* muestra la conversión del triglicérido para cada catalizador después de 8 horas de reacción. Después de experimentar con todos los catalizadores a idénticas condiciones, podemos comprobar con los resultados obtenidos, que el catalizador que nos ofrece una mejor conversión del triglicérido a metilester es el hidróxido de sodio, siendo mucho mayor que para cualquier otro catalizador. Como se observa en la *figura 5.2*, la reacción cuando se usa este catalizador es muy rápida. Cuando han pasado solamente 5 minutos ya se ha obtenido una conversión de más del 80%. Transcurridas las 8 horas de reacción, la conversión es del 100% cuando se usa el hidróxido de sodio.

**Tabla 5.1.** *Conversión a metilester para cada catalizador.*

| **Catalizador** | **Tipo de catalizador** | **Conversión (%)** |
|---|---|---|
| NaOH | Muy alcalino | 100,0 |
| Amberlyst A26 | Resina de intercambio de aniones | 0,1 |
| Amberlyst A27 | Resina de intercambio de aniones | 0,4 |
| Amberlyst 15 | Resina de intercambio de cationes | 0,7 |
| MELCat XZO658/01 | Hidróxido de sulfato de circonio dopado | 0,0 |
| MELCat XZO645/01 | Hidróxido de sílice de circonio dopado | 0,0 |
| TIS | Silicato de titanio | 0,6 |
| TILCOM STC | Quelato de titanio | 0,5 |
| $SnCl_2$ | Cloruro de estaño (II) | 3,0 |
| MgO | Óxido de magnesio | 11,0 |
| USY-292 | Zeolita | 0,2 |
| Novozym 435 | Lipasa inmovilizada | 0,0 |

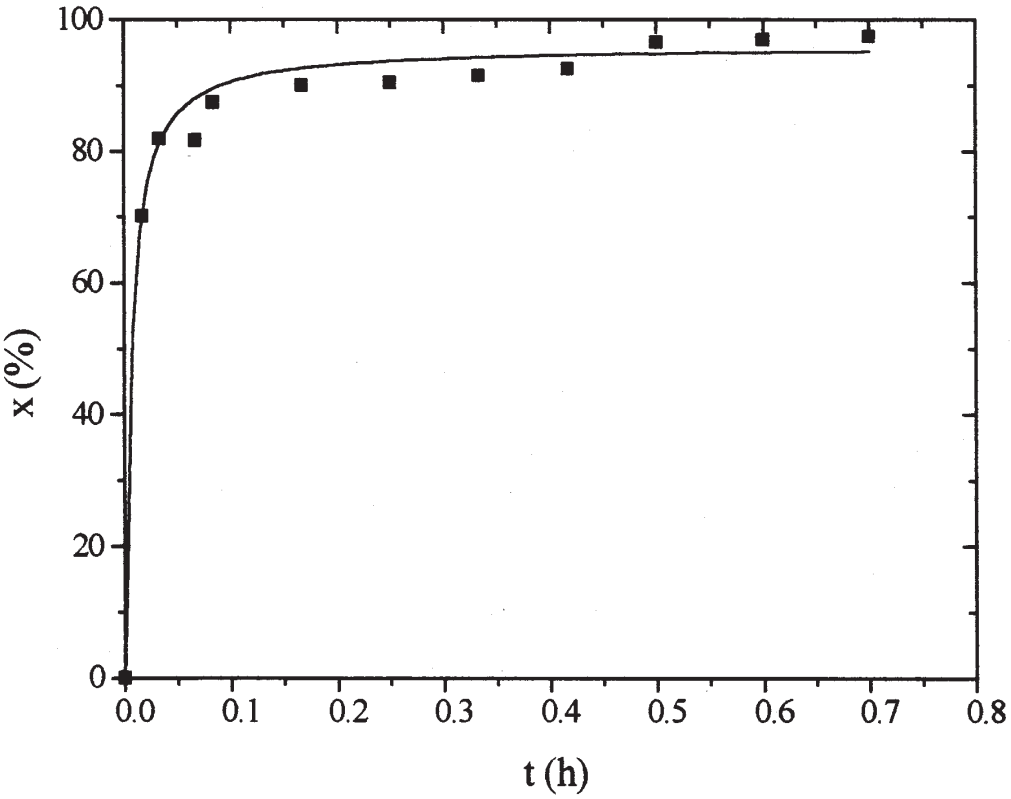


**Figura 5.2.** *Conversión a metilester respecto el tiempo (h) cuando se utiliza NaOH como catalizador.*

El único catalizador que también muestra una actividad significativa es el óxido de magnesio (MgO), aunque, con una conversión del 11% después de 8 horas, es diez veces menor que con NaOH. En cuanto al resto de catalizadores, casi ninguno de ellos proporcionó una conversión mayor al 1%. La resina de intercambio de cationes dio un rendimiento ligeramente mayor que la de intercambio de aniones, todas por debajo del 1%. El peor comportamiento observado fue el de los catalizadores con base de zirconio y el de lipasa inmovilizada, los cuales no produjeron nada de metilester.

Después de interpretar los resultados obtenidos con cada catalizador, podemos concluir que el hidróxido de sodio proporciona un rendimiento mucho mayor a todos los otros catalizadores estudiados, por lo que es el catalizador elegido para llevar a cabo el diseño factorial y la posterior optimización del proceso.

## 5.3. Diseño factorial $2^2$

Una vez elegido el catalizador óptimo, construiremos un diseño factorial $2^2$ para estudiar qué efecto tienen varios factores sobre la conversión del triglicérido a metilester. Los factores que estudiaremos son la temperatura y la concentración del catalizador. Para elegir los niveles de los factores nos basamos en las propiedades del proceso, del contexto donde se encuentra y del equipo usado. El nivel superior de la temperatura se fija a 65ºC, que es el punto de ebullición del metanol, ya que, como hemos dicho anteriormente, no se podría operar a temperaturas mayores. El nivel inferior de la misma se fija a 25ºC, que es la temperatura ambiente de la habitación, ya que trabajar a temperaturas más bajas comportaría un coste importante de refrigeración del reactor. Por otro lado, los niveles de la concentración del catalizador, se fijan en 0.5 y 1.5% en masa, de acuerdo con la literatura consultada. La *tabla 5.2* muestra la codificación de los factores y el dominio experimental.

**Tabla 5.2.** *Factores y dominio experimental.*

| **Factores** | **Dominio experimental** | |
|---|---|---|
| | Nivel (-) | Nivel (+) |
| $x_1$: T (ºC) | 25 | 65 |
| $x_2$: C (% masa) | 0,5 | 1,5 |

Los demás factores que intervienen en la reacción se fijan para que no influya su efecto en el estudio. La agitación del reactor se fija a 600 rpm para evitar limitaciones de transferencia de masa. La relación de los reactivos se fija en una proporción 6:1 de igual manera que en los experimentos realizados anteriormente. La presión de trabajo, también se fija con el mismo valor que en los experimentos previos, ya que, como hemos visto, incluso trabajando a presiones bajas, la reacción es muy rápida. Por otro lado, el tiempo de la reacción se reduce a 4 minutos, ya que probablemente, si dejáramos que la reacción se llevara a cabo durante 8 horas, la conversión sería del 100% en todos los casos, y esto no nos permitiría avanzar en nuestro estudio.

Una vez definido el dominio experimental y las condiciones de trabajo, se procede a realizar todos los experimentos correspondientes al diseño factorial, y se anotan las respuestas observadas. Los experimentos se realizan en orden aleatorio por tal de neutralizar el efecto de factores externos. La *tabla 5.3* muestra la matriz de diseño, con la matriz de los experimentos, el plan de experimentación y las respuestas observadas.

**Tabla 5.3.** *Plan de experimentación. Matriz de los experimentos y respuestas promedio observadas.*

| | Matriz de experimentos | | Plan de experimentación | | Conversión del triglicérido a metilester |
|---|---|---|---|---|---|
| | $x_1$ | $x_2$ | T (ºC) | C (% masa) | Respuesta (%) |
| 1 | - | - | 25 | 0,5 | 86 |
| 2 | + | - | 65 | 0,5 | 98,1 |
| 3 | - | + | 25 | 1,5 | 99,7 |
| 4 | + | + | 65 | 1,5 | 100,0 |
| 5 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 97,7 |
| 6 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 97,8 |
| 7 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 97,6 |
| 8 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 98,0 |

Esta vez, como se observa en la tabla, no solo se han realizado los experimentos necesarios para completar el diseño factorial. Los cuatro primeros corresponden a los que dicta el diseño, con todas las combinaciones posibles de los niveles de los dos factores. Pero además de estos, se han realizado cuatro experimentos adicionales en el centro del diseño, es decir, en los niveles cero de los factores, que en unidades reales, corresponden al promedio de los dos niveles del factor, es este caso, una temperatura de 45ºC y una concentración del catalizador del 1% en masa. Por otro lado, no se han realizado los experimentos por duplicado, por lo que solo disponemos de una respuesta para cada experimento del diseño, sin embargo, los cuatro experimentos adicionales se han realizado para los mismos valores de los factores, cosa que nos permitirá calcular el error estándar. Esto también nos permitirá comprender de mejor manera como se comporta el sistema.

### 5.3.1. Cálculo de los efectos

De la misma manera que lo hemos hecho hasta ahora, vamos a calcular los efectos asociados a cada factor con el algoritmo definido en los capítulos anteriores.

Definimos la matriz de los efectos (***X***), que es la misma para cualquier diseño factorial $2^2$:

**Tabla 5.4.** *Matriz de los efectos de un diseño factorial $2^2$.*

| M | 1 | 2 | 12 |
|---|---|---|---|
| + | - | - | + |
| + | + | - | - |
| + | - | + | - |
| + | + | + | + |

Definimos el vector columna (***y***), que contiene la respuesta de cada uno de los experimentos del diseño factorial. En este caso, solo tenemos en cuenta los cuatro primeros experimentos, con las combinaciones de los niveles positivos y negativos:

$$y = \begin{bmatrix} 86.0 \\ 98.1 \\ 99.7 \\ 100.0 \end{bmatrix}$$

Multiplicamos la transpuesta de la matriz ***X*** por el vector ***y***:

$$X'y = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 86.0 \\ 98.1 \\ 99.7 \\ 100.0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 383.8 \\ 12.4 \\ 15.6 \\ -11.8 \end{bmatrix}$$

Y ahora multiplicamos cada uno de los valores obtenidos por el coeficiente correspondiente, en este caso es +1/2 para todos los efectos menos para el valor promedio que es +1/4:

$$\begin{bmatrix} \overline{Y} \\ 1 \\ 2 \\ 12 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 95.95 \\ 6.20 \\ 7.80 \\ -5.90 \end{bmatrix}$$

El valor promedio (95.95) indica alrededor de que valor están distribuidas las respuestas. Si ningún factor tuviera efecto en la conversión, la distribución de los valores sería debida únicamente al error experimental. Por otro lado, si el sistema se comportara linealmente, este sería el valor predicho en el centro del sistema, es decir, cuando los factores toman el nivel 0 de las variables codificadas.

El efecto principal de la temperatura (6.20) indica que al variar la temperatura del nivel inferior al nivel superior (de 25 a 65ºC), la conversión aumenta en un 6.20% de promedio. Es decir, un aumento en la temperatura incrementa la eficiencia del proceso. Sin embargo, todavía no nos podemos fiar de este valor, ya que podría existir un efecto de interacción que haga que la respuesta varíe de diferente manera ante un incremento de la temperatura trabajando a diferentes niveles de concentración de catalizador.

El efecto principal de la concentración del catalizador tiene un efecto ligeramente mayor. Este indica que al variar la concentración del catalizador de 0.5 a 1.5% en masa, la conversión del triglicérido aumenta en un 7.80% de media.

Por último, el efecto de interacción entre los dos factores es negativo, y ligeramente más pequeño que los otros efectos. Este efecto nos indica que el efecto de cada uno de los factores varía dependiendo de qué valor este tomando el otro factor. Si por ejemplo estudiamos como afecta esto al efecto de la temperatura, dependiendo de qué concentración del catalizador se esté usando, vemos que cuando estamos trabajando con el nivel inferior del catalizador, el efecto de un aumento de la temperatura sobre la conversión a metilester es el siguiente:

$$T^{-} = 98.1 - 86.0 = 12.10\%$$

Mientras que el mismo efecto cuando trabajamos con el nivel superior de la concentración del catalizador es de:

$$T^{+} = 100 - 99.7 = 0.3\%$$

El primer valor indica que un incremento de la temperatura cuando trabajamos a una concentración del 0.5%, incrementa la conversión del reactivo en un 12.10%, mientras que cuando la concentración toma el nivel superior (1.5%), este incremento es solo del 0.3%.

El efecto de interacción entre los factores se calcula como la mitad de la diferencia del valor del efecto cuando el otro factor toma el valor superior menos el valor del efecto cuando el otro factor toma el valor inferior. El hecho de que este efecto sea negativo nos indica que el efecto de la temperatura es superior para niveles bajos de la concentración del catalizador. Este efecto, es probablemente consecuencia de la presencia de reacciones secundarias cuando trabajamos a temperaturas altas y con altas concentraciones de NaOH.

### *5.3.2. Estimación del error de un efecto*

Como hemos visto en la *tabla 5.3*, esta vez no hemos realizado los experimentos por duplicado, solo contamos con una respuesta para cada combinación de los factores. Sin embargo, hemos realizado cuatro experimentos adicionales en el centro del diseño a una temperatura de 45ºC y con una concentración del catalizador del 1%. Estos cuatro valores nos servirán para calcular el error cometido en las observaciones así como el error estándar de los efectos. Al disponer de cuatro valores para realizar este cálculo, el error que calcularemos será un valor con tres grados de libertad.

El cálculo lo realizaremos de la misma manera que en los casos anteriores. Para empezar calcularemos el valor de la varianza asociado a nuestra muestra utilizando la *ecuación 4.1*:

$$s^2 = \frac{(97.7-97.775)^2 + (97.8-97.775)^2 (97.6-97.775)^2 (98.0-97.775)^2}{4-1} = 0.0292$$

Calculando la raíz cuadrada de este valor, obtendremos la desviación estándar asociada a estos cuatro valores, lo que es igual al error experimental:

$$s = \sqrt{0.0292} = 0.1708\%$$

El valor de cada efecto se obtiene mediante la combinación lineal de cuatro valores, con un coeficiente $a_i = +1/2$. Asumiendo que estos valores son estadísticamente independientes, aplicamos la *ecuación 2.8* para calcular la varianza de un efecto aplicando el coeficiente $a_i^2 = +1/4$. En este caso, como cada uno de los valores utilizados en el cálculo de los efectos no es un promedio, sino que es una observación individual, el valor no debe dividirse.

$$\hat{V}(efecto) = \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right) \times 0.0292 = 0.0292$$

En este caso particular, vemos que la varianza asociada a los efectos es la misma que la varianza asociada a cada observación individual. Por lo tanto el error estándar de los efectos, también será igual al error asociado a cada observación:

$$s(efecto) = s = 0.1708\ \%$$

### *5.3.3. Interpretación de los resultados*

**Tabla 5.5.** *Estimación de los efectos con sus respectivos errores estándar.*

| **Efecto** | **Estimación ± error** |
|---|---|
| Valor promedio ( $\overline{y}$ ) | 95.95 ± 0.0854 |
| Efecto de la temperatura (1) | 6.20 ± 0.1708 |
| Efecto de la concentración del catalizador (2) | 7.80 ± 0.1708 |
| Efecto de interacción (12) | -5.90 ± 0.1708 |

En la *tabla 5.5* tenemos los valores de cada uno de los efectos obtenidos con sus respectivos errores estándar. El error del valor promedio siempre es la mitad del error de los efectos, esto se debe a que al calcular el valor de este efecto se le aplica un coeficiente $a_i = +1/4$ que es la mitad que el coeficiente aplicado a los demás efectos.

Lo primero que tenemos que hacer a la hora de interpretar los valores obtenidos, es comparar dichos valores con el error estándar y seleccionar solo aquellos efectos cuyo valor sea debido realmente al efecto en sí y no al error. Para ello construiremos un intervalo de confianza usando una distribución t de Student con un nivel de confianza del 95% como el de la *expresión 2.9*. Teniendo en cuenta que la varianza la hemos calculado a partir de cuatro observaciones individuales y estadísticamente independientes, el valor de del error obtenido tiene 3 grados de libertad. De modo que con un nivel de confianza del 95% y con 3 grados de libertad, el intervalo aplicado es el siguiente:

$$t_3 \times s(efecto) = 3.182 \times 0.1708\% = 0.5434\%$$

Como podemos comprobar, todos los efectos son superiores a este valor, esto significa que todos ellos se deben a un efecto real de los factores, dicho de otra manera, no son fruto del error experimental, y por lo tanto todos ellos deben ser interpretados.

Dado que el efecto de interacción no es despreciable, no podemos interpretar los efectos principales únicamente, debemos tener en cuenta todas las observaciones en su conjunto:

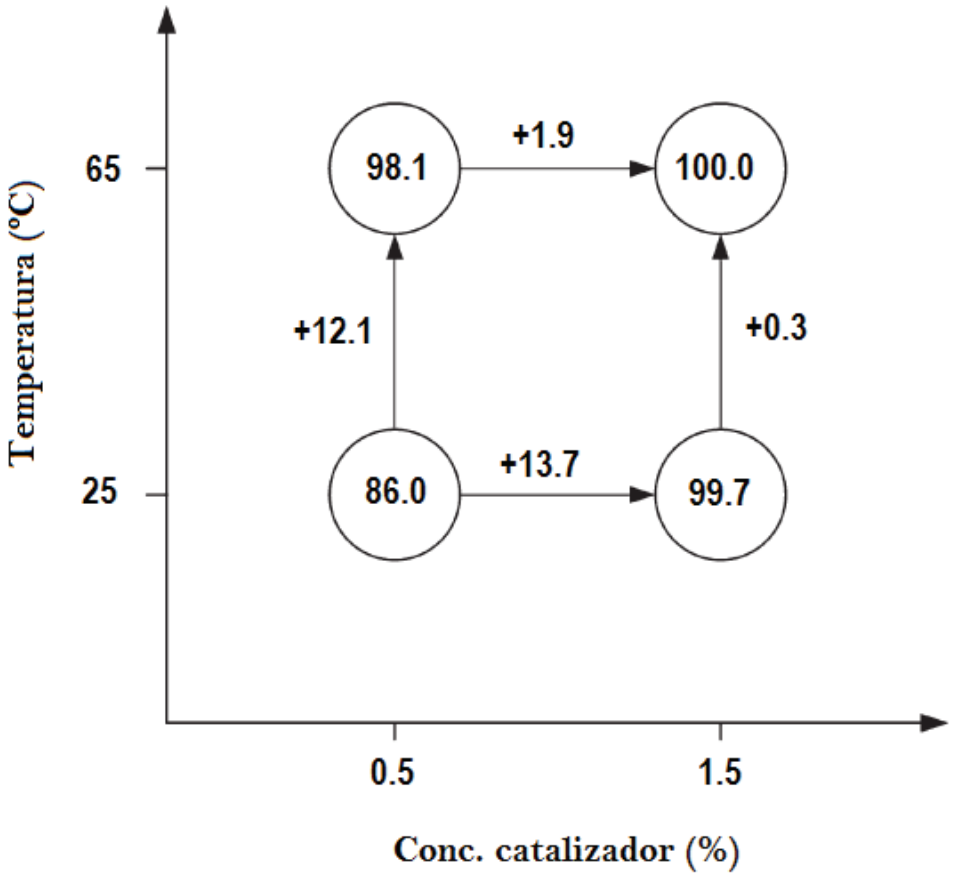


***Figura 5.3.*** *Diagrama de los resultados obtenidos.*

Observando este diagrama vemos el efecto que tienen los diferentes factores sobre la respuesta, y vemos que su efecto es diferente trabajando a distintos niveles del otro factor. El hecho de que el efecto de interacción sea negativo nos indica que los factores tienen un efecto mayor cuando el otro factor toma valores bajos.

Interpretando estos valores podemos sacar las siguientes conclusiones:

- Un aumento de la temperatura incrementa la conversión de triglicérido a metilester en un 6.20% de promedio, mejorando así el rendimiento de la reacción. Sin embargo, este incremento es mucho más importante cuando trabajamos en el nivel inferior de concentración del catalizador, y es prácticamente inapreciable cuando la concentración de este toma el nivel superior (12.10% frente a 0.30%).

- La concentración del catalizador, por otro lado, también tiene un efecto importante en la respuesta. Vemos que un incremento en la misma aumenta la conversión en un 7.80% de promedio, aunque, de igual manera que con el efecto de la temperatura, este incremento es mucho mayor cuando trabajamos en el nivel inferior de la temperatura (13.70% frente a 1.90%)
- El mejor resultado se obtiene trabajando a una temperatura de 65ºC y con una concentración de 1.5% en masa del catalizador, obteniendo una conversión máxima del 100%. Sin embargo, después de ver el efecto de interacción que existe, no podemos asegurar que esta combinación de los factores sea la óptima. Debemos realizar estudios más avanzados para comprobar si se puede alcanzar el 100% de conversión a menor temperatura o con una menor concentración del catalizador.

## 5.4. Modelo estadístico y Superficie de respuestas

Para poder estudiar más detalladamente cual es el comportamiento del sistema en el dominio experimental descrito, vamos a construir un modelo estadístico que nos ayude a interpretar como se ve afectada la respuesta ante variaciones en los factores, y que incluso nos diga cuál es el valor de la respuesta para una determinada combinación de los factores, interpolando dentro del dominio.

Para construir dicho modelo usamos la misma metodología que en los casos anteriores. La *ecuación 2.12* expresa una función que relaciona los valores que toman las variables codificadas con la respuesta obtenida mediante una combinación de los valores de las variables y los efectos de variaciones unitarias de los factores en los ejes codificados:

$$y(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon(x_1, x_2)$$

Los valores que hemos calculado de los efectos representan el efecto que tiene cada factor al variar del nivel inferior del factor (-1) al nivel superior del mismo (+1), es decir que los hemos calculando aplicando variaciones de 2 unidades sobre los ejes codificados. Por lo tanto, podemos decir que los efectos debidos a la variación de una unidad en los ejes, son la mitad que los efectos debidos a la variación de dos unidades. Los coeficientes beta (***β***) expresan el valor exacto de estos efectos asociados a toda la población. Debido a que nosotros no disponemos de dichos valores, haremos el cálculo usando los efectos obtenidos a partir de nuestra muestra y los utilizaremos como estimadores del valor real de la población. Los coeficientes que representan los efectos calculados a partir de la muestra los representaremos con la letra ***b***.

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \hat{\eta}(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2$$

En los apartados anteriores de este capítulo, siempre que nos hemos referido al valor promedio hemos utilizado el valor calculado a partir de las cuatro primeras observaciones, ya que lo que nos interesaba era poder compararlo con los valores de los efectos, los cuales los hemos obtenido mediante combinaciones de esos cuatro valores. Los cuatro experimentos adicionales solamente los hemos utilizado para calcular el error estándar. Sin embargo, ahora nos interesa utilizar el valor promedio de todas las observaciones realizadas, ya que al estar calculado con un número mayor de observaciones independientes, es un valor más adecuado para estimar el valor promedio de la población.

De modo que los valores de todos los coeficientes ***b*** serán la mitad de los efectos calculados. En cuanto al valor promedio, usamos el nuevo valor calculado a partir de las ocho observaciones:

$$b_0 = 96.86$$
$$b_1 = 3.10$$
$$b_2 = 3.90$$
$$b_{12} = -2.95$$

Aplicando esta expresión a nuestro experimento obtenemos el modelo estadístico correspondiente:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = 96.86 + 3.1 x_1 + 3.9 x_2 - 2.95 x_1 x_2$$

Este modelo está construido bajo la premisa de que el valor promedio de todas las observaciones en los vértices del rango experimental tiene que ser igual al valor predicho en el centro del diseño, es decir, cuando $x_1$ y $x_2$ son igual a cero.

Para comprobar esto, solo tenemos que comparar los resultados obtenidos en los experimentos. Si seleccionamos las respuestas obtenidas en los cuatro primeros experimentos, estamos cogiendo los valores de los vértices, es decir, los valores obtenidos en todas las posibles combinaciones de los niveles superiores e inferiores de los factores. Los cuatro experimentos adicionales en cambio, se realizan en el centro del diseño, es decir, cuando $x_1$ y $x_2$ son igual a cero. De manera que si este sistema se comportara como define el modelo, el valor promedio de las cuatro primeras observaciones debería ser igual, o por lo menos aproximarse lo suficiente al valor promedio de las últimas cuatro observaciones. Si hacemos esta comprobación, vemos que el promedio de las primeras cuatro respuestas es de 95.95%, como hemos calculado anteriormente, mientras que el valor promedio de las últimas cuatro respuestas es de 97.775%. Estos valores se

acercan, aunque no son lo suficientemente parecidos como para concluir que el modelo realizado se ajusta adecuadamente al sistema. La diferencia entre estos dos valores es igual a 1.825, este valor es demasiado grande, ya que como hemos visto, con un nivel de confianza del 95%, la diferencia no debería superar a 0.5434. Por otro lado, si cogemos el valor que predice el modelo en cuestión en el centro del diseño (96.86), es decir, el valor promedio de las ocho observaciones, vemos que este tampoco se aproxima lo suficiente al promedio de los valores realmente observados en el centro del diseño, la diferencia entre estos es igual a 0.915.

Una vez hecha esta comprobación, podemos concluir que el modelo estadístico obtenido no describe adecuadamente el sistema, por lo que debemos encontrar otro tipo de modelo que se ajuste mejor. Vamos a utilizar un modelo un poco más complejo para describir el comportamiento del sistema, utilizaremos un modelo polinómico de superficie de respuestas de segundo orden. Aplicando la *ecuación 3.4*, que es la forma general de un modelo de superficie de respuestas de segundo orden, para un diseño $2^2$ obtenemos la siguiente expresión:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{22} x_2^2$$

Para distinguir los coeficientes de los de la ecuación del modelo estadístico anterior, en este modelo los representamos con la letra *a*.

Para ajustar correctamente el nuevo modelo, realizamos cuatro experimentos adicionales para estudiar el efecto de curvatura de la función. Los nuevos experimentos, se realizan a una distancia $\alpha$ del centro del diseño. En cada una de las combinaciones, uno de los factores toma el valor 0 (centro del diseño), y el otro factor toma el valor $+\alpha$ o $-\alpha$. La distancia de los puntos al centro del diseño viene dada por la siguiente expresión:

$$\alpha = 2^{n/4}$$

Para un diseño con dos factores:

$$\alpha = 2^{2/4} = 1.414$$

A continuación se realizan los experimentos con las combinaciones establecidas. La *tabla 5.6* muestra el conjunto de todos los experimentos que se han realizado a lo largo del experimento.

**Tabla 5.6.** *Diseño experimental completo.*

| | Matriz de experimentos | | Plan de experimentación | | Conversión del triglicérido a metilester |
|---|---|---|---|---|---|
| | x1 | x2 | T (ºC) | C (% masa) | Respuesta (%) |
| 1 | -1 | -1 | 25 | 0,5 | 86,0 |
| 2 | +1 | -1 | 65 | 0,5 | 98,1 |
| 3 | -1 | +1 | 25 | 1,5 | 99,7 |
| 4 | +1 | +1 | 65 | 1,5 | 100 |
| 5 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 97,7 |
| 6 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 97,8 |
| 7 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 97,6 |
| 8 | 0 | 0 | 45 | 1,0 | 98,0 |
| 9 | 0 | +1,414 | 45 | 1,71 | 100,0 |
| 10 | +1,414 | 0 | 73,3 | 1,0 | 99,7 |
| 11 | -1,414 | 0 | 16,7 | 1,0 | 96,6 |
| 12 | 0 | -1,414 | 45 | 0,29 | 89,0 |

Una vez hechos todos los experimentos, los parámetros de la nueva función de segundo orden se determinan por regresión múltiple. Así que una vez calculados los nuevos coeficientes, el modelo estadístico de segundo orden obtenido es el siguiente:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = 97.77 + 2.098x_1 + 3.894x_2 + 0.094x_1^2 - 2.95x_1x_2 - 1.73x_2^2$$

Como vemos en la ecuación, para describir el modelo estamos utilizando las variables codificadas $x_1$ y $x_2$. Si queremos volverlas a transformar en los valores reales de los factores debemos utilizar las siguientes expresiones:

$$T = x_1 \times \frac{(65-25)}{2} + \frac{(65+25)}{2} = 20x_1 + 45$$

$$Conc. = x_2 \times \frac{(1.5-0.5)}{2} + \frac{(1.5+0.5)}{2} = 0.5x_2 + 1$$

Este nuevo modelo puede ser graficado para representar la superficie de respuestas del sistema en estudio, es decir, una superficie tridimensional que representa la respuesta obtenida (conversión a metilester) como función de la combinación de los factores (temperatura y concentración del catalizador) en el rango experimental estudiado. La *figura 5.4* representa dicha superficie de respuestas en función de los valores reales de los factores.

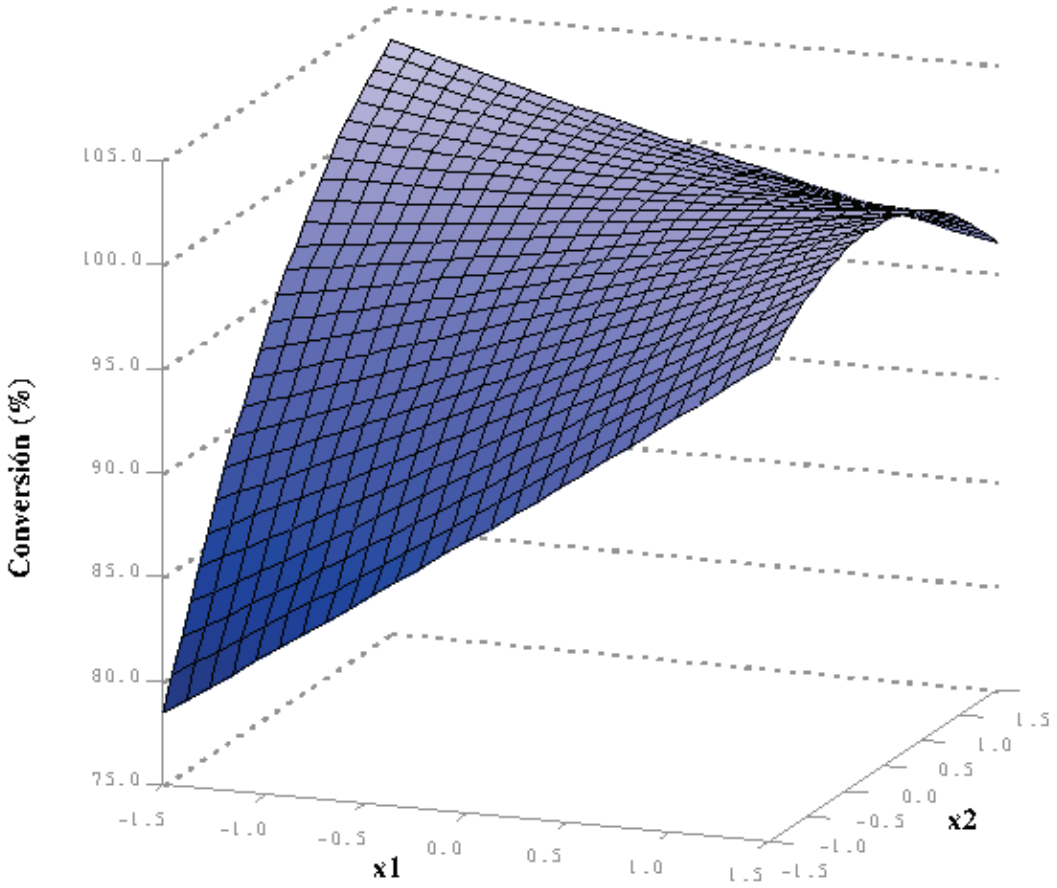


***Figura 5.4.*** *Superficie de respuestas definida por el modelo de segundo orden.*

Interpretando la gráfica de la superficie de respuestas podemos obtener información de cómo se comporta el sistema a lo largo del rango estudiado y nos puede ayudar a optimizar el proceso, viendo que valores de los factores nos proporcionan una mejor respuesta. A la hora de interpretar el gráfico, debemos tener en cuenta que el modelo obtenido nos puede dar valores de la conversión de más del 100%. Estos valores solo tienen sentido matemáticamente, pero físicamente hablando, la máxima conversión es del 100%, y por lo tanto, en todos los puntos donde el modelo nos da valores de más del 100%, la conversión real es del 100%.

En el gráfico se pueden observar los efectos que hemos calculado de los factores. Se puede observar que a temperaturas bajas, la conversión aumenta con el incremento de la concentración del catalizador, por lo tanto, la máxima conversión a temperaturas bajas se obtiene con concentraciones altas del catalizador. Esto se debe a que el efecto del catalizador es el más grande, y es positivo. Por otro lado, trabajando a temperaturas altas, se observa un

comportamiento diferente. Inicialmente la conversión también aumenta con la concentración del catalizador, pero alcanza un máximo a concentraciones intermedias del catalizador y disminuye para concentraciones altas. Esto se debe a que el efecto de interacción y el coeficiente cuadrático para la concentración sean negativos. Probablemente este comportamiento es debido a la presencia de reacciones secundarias a altas temperaturas.

A bajas concentraciones de catalizador, la conversión incrementa moderadamente con la temperatura, ya que el efecto de la temperatura es positivo pero más pequeño que el de la concentración. Por el contrario, cuando trabajamos a concentraciones altas de catalizador, el incremento de la temperatura juega un papel negativo en la conversión del triglicérido. Para temperaturas bajas la conversión es del 100% y se mantiene constante hasta alcanzar temperaturas intermedias, donde empieza a disminuir. La presencia de reacciones secundarias juega un papel negativo en la eficiencia de la conversión. Por lo tanto, las condiciones que favorecen dichas reacciones, que son temperaturas y concentraciones de catalizador altas, se deben evitar.

### *5.4.1. Cálculo de los parámetros con el método Simplex*

Al construir el modelo de superficie de respuestas de segundo orden, se han obtenido los coeficientes partiendo de los puntos que conocemos de la experimentación y mediante una regresión múltiple. Podemos tratar de calcular estos parámetros mediante otro método, y así poder comparar los resultados obtenidos mediante los dos métodos.

Vamos a partir nuevamente del modelo polinómico de segundo orden y de los resultados obtenidos en la experimentación (*tabla 5.6*).

$$\hat{y}(x_1, x_2) = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{22} x_2^2$$

Lo que debemos hacer, es encontrar los valores para los parámetros *a*, que hacen que el modelo se ajuste de la mejor forma posible a los puntos experimentales. Para hacerlo, esta vez vamos a utilizar el complemento *SOLVER* del *EXCEL*, que de hecho es una herramienta de optimización que usa el método *simplex*.

El planteamiento de este problema, debemos hacerlo de la misma forma que planteamos cualquier problema de optimización, aunque, lo más importante es este caso no es la función objetivo, sino las restricciones. Le vamos a decir al programa que nos genere los valores de los parámetros, sujeto a que el resultado de la ecuación en cada uno de los puntos conocidos sea igual al punto en cuestión. Evidentemente, no podemos hacer que el modelo pase exactamente por los puntos conocidos, ya que estos tienen un error, por lo que las restricciones van a ser que cada uno de esos valores estén dentro de un

intervalo, que estará centrado en el valor obtenido en la experimentación mas menos un error. El valor de este error lo determinaremos de manera que sea el mínimo error posible que permita ajustar el modelo. Para conseguir esto, vamos definir el problema de manera que el software, además de los parámetros, también nos genere el valor del error, y a la misma vez, lo minimice sujeto a que cumpla todas las restricciones.

A continuación definimos la función objetivo y las restricciones.

- Función objetivo:

$$MIN(\varepsilon) = \varepsilon$$

- Restricciones:

$$86 - \varepsilon \leq \hat{y}(-1,-1) \leq 86 + \varepsilon$$

$$98.1 - \varepsilon \leq \hat{y}(1,-1) \leq 98.1 + \varepsilon$$

$$99.7 - \varepsilon \leq \hat{y}(-1,1) \leq 99.7 + \varepsilon$$

$$\hat{y}(1,1) \geq 100 - \varepsilon$$

$$\hat{y}(0,1.414) \geq 100 - \varepsilon$$

$$99.7 - \varepsilon \leq \hat{y}(1.414,0) \leq 99.7 + \varepsilon$$

$$96.6 - \varepsilon \leq \hat{y}(-1.414,0) \leq 96.6 + \varepsilon$$

$$89 - \varepsilon \leq \hat{y}(0,-1.414) \leq 89 + \varepsilon$$

En el caso del valor de la conversión en el centro del sistema, lo dejamos fijado en el valor del promedio de las cuatro observaciones obtenidas en el mismo centro, que es igual a 97.775, ya que a diferencia de los otros experimentos, este se ha realizado más de una vez, de manera que el resultado obtenido tiene más grados de libertad y es mucho más fiable. Por otro lado, en el caso de los experimentos en los que hemos obtenido una conversión del 100%, solo los fijamos con un valor mínimo, ya que sabiendo que la conversión es completa en este punto, el modelo podría darnos un valor superior al 100%.

Una vez definidos todos los puntos del problema, aplicamos el planteamiento al *SOLVER*, y obtenemos los siguientes resultados:

$$a_1 = 1{,}926263463322 52$$
$$a_2 = 3.9$$
$$a_{11} = 0{,}187556643888357$$
$$a_{12} = -2{,}95$$
$$a_{22} = -2{,}012556438883 8$$
$$\varepsilon = 1{,}173736536677 49$$

Como hemos mencionado anteriormente, hemos fijado el valor de la conversión en el centro del diseño, es decir, cuando ($x_1$, $x_2$) = (0,0). Si observamos la ecuación del modelo, vemos que el valor de la respuesta cuando las dos variables son igual a cero, tiene que ser igual al parámetro $a_0$. Por lo tanto:

$$a_0 = 97.775$$

Redondeando y aplicando estos coeficientes al modelo polinómico de segundo orden obtenemos la siguiente ecuación:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = 97.775 + 1.926x_1 + 3.9x_2 + 0.188x_1^2 - 2.95x_1x_2 - 2.013x_2^2$$

Si hacemos la representación gráfica de la superficie de respuestas obtenida con este nuevo modelo, vemos que esta es prácticamente igual a la correspondiente al modelo obtenido por regresión múltiple. La *figura 5.5* muestra la nueva superficie de respuestas.

Para estudiar los dos modelos obtenidos, debemos comparar las respuestas que obtenemos con cada uno de estos en los puntos del diseño donde conocemos la respuesta experimental, es decir, en las combinaciones de los niveles superiores e inferiores de los factores, en el centro del diseño, y en las combinaciones de los cuatro experimentos adicionales para estudiar el efecto de curvatura de la función. En la *tabla 5.7* se muestra una comparación de las respuestas obtenidas con los modelos y la respuesta obtenida experimentalmente. Se comparan los resultados en cada uno de los nueve puntos. Esta tabla muestra las tres respuestas y el error relativo de cada una de las aproximaciones hechas con los modelos respecto la respuesta experimental.

Observando los valores de la tabla, vemos que las aproximaciones hechas con los dos modelos son bastante buenas. Si comparamos los errores relativos con respeto a la respuesta experimental, vemos que en los dos casos son muy parecidos. En los puntos 1, 3, 5, 7 y 8, el modelo que más se acerca a la respuesta experimental, es el que hemos obtenido mediante el método *simplex*, mientras que en los puntos 2, 4, 6 y 9, la mejor aproximación es la del modelo obtenido por regresión múltiple.

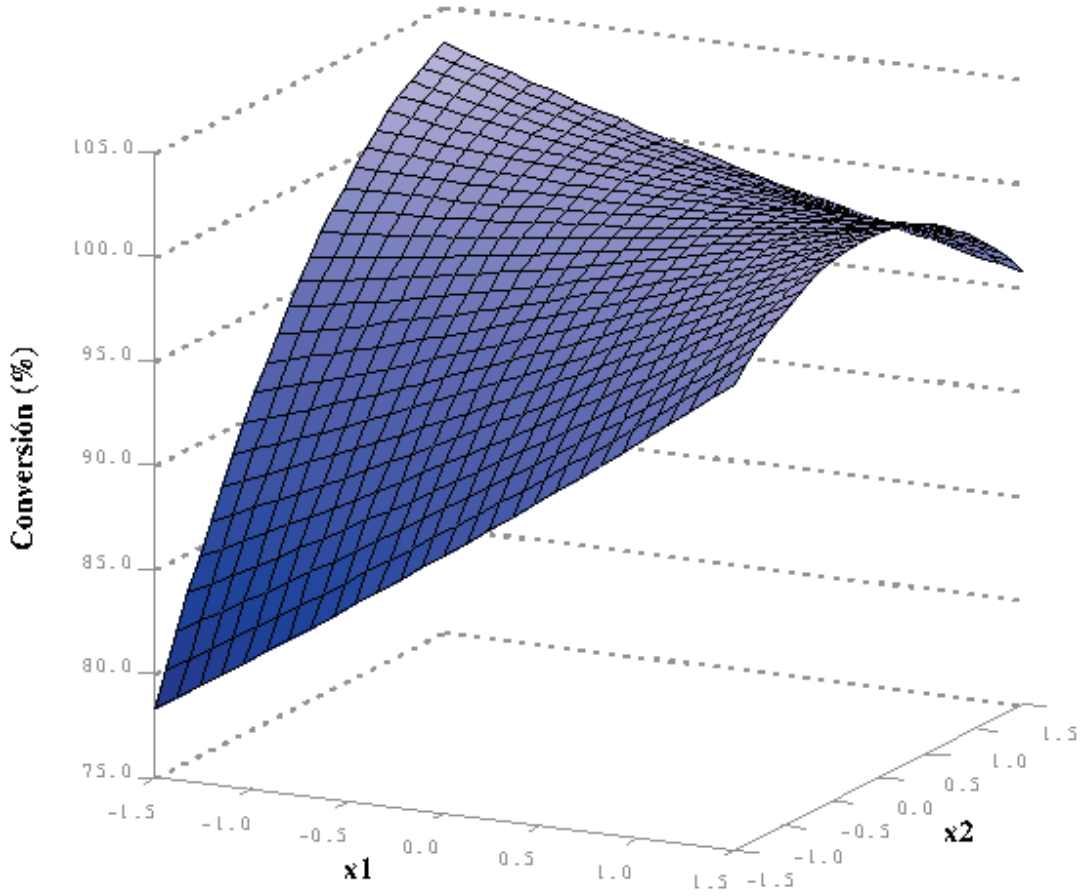


***Figura 5.5.*** *Superficie de respuestas definida por el modelo de segundo orden obtenido con el método Simplex.*

***Tabla 5.7.*** *Comparación de las aproximaciones de la respuesta según los dos modelos obtenidos.*

| | x1 | x2 | Experimental | R.M. | Simplex | Error (R.M.) | Error (Simplex) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | -1 | -1 | 86,0 | 87,192 | 87,174 | 1,39% | 1,37% |
| 2 | 1 | -1 | 98,1 | 97,288 | 96,926 | 0,83% | 1,20% |
| 3 | -1 | 1 | 99,7 | 100,880 | 100,874 | 1,18% | 1,18% |
| 4 | 1 | 1 | 100,0 | 99,176 | 98,826 | 0,82% | 1,17% |
| 5 | 0 | 0 | 97,775 | 97,770 | 97,775 | 0,01% | 0,00% |
| 6 | 0 | 1,414 | 100,0 | 99,817 | 99,266 | 0,18% | 0,73% |
| 7 | 1,414 | 0 | 99,7 | 100,925 | 100,874 | 1,23% | 1,18% |
| 8 | -1,414 | 0 | 96,6 | 94,991 | 95,426 | 1,67% | 1,22% |
| 9 | 0 | -1,414 | 89,0 | 88,805 | 88,237 | 0,22% | 0,86% |

Otra observación que podemos hacer de esta tabla, es que cuando hemos utilizado el modelo calculado con *simplex*, el error máximo cometido es del 1.37%, mientras que utilizando el otro modelo es mayor, alcanzando un 1.67%.

Por otro lado, El promedio de los errores en los nueve puntos, es menor cuando utilizamos el modelo obtenido por regresión múltiple, siendo 0.84%, mientras que con el modelo obtenido con el método *simplex*, es de 0.99%.

## 5.5. Optimización con gráficas de contorno

Como hemos visto en este estudio, el modelo obtenido que describe la conversión del triglicérido a metilester en función de la temperatura y la concentración del catalizador, es un modelo de segundo orden. Esto nos proporciona una superficie de respuestas con cierta curvatura.

Cuando tratamos con sistemas de este tipo, no tiene sentido aplicar el método *simplex* para encontrar los valores óptimos, ya que este método de optimización solo es aplicable cuando tratamos con sistemas lineales. Esto es debido a que el procedimiento que sigue el método *simplex*, es un procedimiento iterativo, que va avanzando a lo largo de la función hasta que llega a un punto que es un máximo, ya que en todos los puntos alrededor de este, la función decrece. En una función lineal, siempre que encontremos un máximo de este tipo podemos estar seguros de que estamos en el punto óptimo, sin embargo, en una función que no se comporta linealmente, este método nos proporciona los máximos relativos de la misma, y no podemos saber si se trata de máximos absolutos o no. Por lo tanto, si aplicáramos el método *simplex* a un modelo que no es lineal, nos proporcionaría unos resultados que no podríamos saber si son los óptimos o no. De modo que en este caso, vamos a tener que utilizar otros métodos para saber qué valores de los factores son los óptimos para obtener la máxima conversión a metilester.

En este caso, estamos estudiando la conversión porcentual del triglicérido contenido en el aceite vegetal a metilester. Al hablar de un porcentaje, este alcanza su máximo en el 100%, y físicamente hablando, es imposible una conversión mayor, sin embargo, nuestro modelo matemático, si que contempla conversiones mayores al 100%, aunque al interpretar estos resultados, debemos tomarlos como si fueran del 100%.

Al querer optimizar un problema como este, debemos tener en cuenta que pueden haber muchos puntos del sistema donde la conversión es del 100% o mayor según nuestro modelo. Por lo tanto, no tiene sentido decir que un valor es el óptimo cuando solo tenemos en cuenta los factores que influyen en la reacción, ya que puede haber muchos puntos que cumplan nuestras necesidades. Lo que debemos hacer, es observar cuál es la conversión en cada punto y cómo evoluciona a lo largo del sistema. Observando las gráficas de las *figuras 5.5* y *5.4* podemos ver cómo se comporta el sistema, pero vamos a utilizar una serie de gráficas que nos ayudarán a comprender mejor el sistema y seleccionar los puntos óptimos.

En las siguientes gráficas se muestran una serie de puntos dentro del rango experimental estudiado, desde ($x_1$, $x_2$)=(-1.414, -1.414) hasta ($x_1$, $x_2$)=(+1.414, +1.414), que en los valores de los factores es igual a (T, C)=(16.72 ºC, 0.293%) y (T, C)=(73.28 ºC, 1.707%).

El estudio que vamos a hacer a continuación, lo realizaremos utilizando los dos modelos obtenidos.

En las gráficas de las *figuras 5.6* y *5.7* se muestran los niveles de conversión en una serie de puntos dentro del rango definido, con una escala de colores que va de azul a rojo, donde azul es la mínima conversión y rojo es la máxima conversión. Este gráfico nos permite ver de una forma más clara y concreta, en qué puntos del sistema la conversión es mayor. Explicado de otra manera, esta gráfica, es la proyección de la conversión sobre el plano donde los ejes son los valores de los factores (plano $X_1X_2$), y la proyección es el valor porcentual de la conversión en función de los factores, la cual lleva un color asociado en función de su valor. Para entenderlo mejor, es como si estuviéramos mirando las gráficas de las *figuras 5.4* y *5.5* desde arriba, y las partes que tuviéramos más cerca las veríamos de color rojo, y las que tuviéramos más lejos, de color azul.

La *figura 5.6* representa el modelo obtenido por regresión múltiple y la *figura 5.7* el que hemos obtenido con el método *simplex*. Observando las gráficas obtenidas, vemos que para los dos modelos, son prácticamente iguales. Como hemos visto anteriormente, hay dos zonas donde la conversión a metilester es máxima, esto ocurre con concentraciones altas de catalizador cuando trabajamos a temperaturas bajas, y con concentraciones intermedias a temperaturas altas. Sin embargo, por la forma del gráfico y por la intensidad del color, parece que la conversión aumenta más para concentraciones altas y temperaturas bajas. Por otro lado, cuando trabajamos a temperaturas bajas y con concentraciones bajas del catalizador, la conversión es muy baja.

Una vez visto esto, realizamos las gráficas de las *figuras 5.8* y *5.9*. Son muy parecidas a las que acabamos de ver. Estas son como las gráficas de contorno explicadas en el capítulo 3, solo que en lugar de hacer la representación para un número infinito de puntos, como en la *figura 3.3*, en este caso solo representamos en un número finito, concretamente los mismos puntos que en las gráficas anteriores.

En este caso, se representa de igual manera la conversión en función de los valores de los factores, y también con una escala de colores, que va de azul a rojo. La diferencia, es que esta vez, la variación de los colores con la conversión no es continua, sino que es discreta. Es decir, se muestran de un color los valores de conversión que van de 80 a 85, de otro los que van de 85 a 90, de otro los que van de 95 a 99, de otro los que van de 99 a 100, y finalmente, con otro color los que son mayores de 100. Esto es como si cortáramos las gráficas de las *figuras 5.4* y *5.5* con varios planos paralelos al plano $X_1X_2$, en los valores de conversión de 85, 90, 95 y 99, proyectáramos las intersecciones en el plano $X_1X_2$, y posteriormente coloreáramos las áreas contenidas entre las líneas resultantes con diferentes colores.

En estas dos gráficas, vemos nuevamente que el comportamiento de los dos modelos obtenidos es muy parecido, aunque, esta vez se observan mejor las pequeñas diferencias.

**Nivel de conversión - parametros calculados por regresión múltiple**

| Temperatura (ºc) \ Concentración (% wt) | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | + |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **0,29** | 0,34 | 0,39 | 0,44 | 0,49 | **0,50** | 0,54 | 0,59 | 0,64 | 0,69 | 0,74 | 0,79 | 0,84 | 0,89 | 0,94 | 0,99 | **1,00** | 1,04 | 1,09 | 1,14 | 1,19 | 1,24 | 1,29 | 1,34 | 1,39 | 1,44 | 1,49 | **1,50** | 1,54 | 1,59 | 1,64 | 1,69 | **1,71** |
| - **16,7** | 80,13 | 81,41 | 82,65 | 83,86 | 85,03 | 85,2 | 86,17 | 87,28 | 88,35 | 89,39 | 90,39 | 91,36 | 92,29 | 93,19 | 94,05 | 94,88 | 94,99 | 95,67 | 96,43 | 97,16 | 97,85 | 98,5 | 99,12 | 99,71 | 100,3 | 100,8 | 101,3 | 101,3 | 101,7 | 102,1 | 102,5 | 102,8 | 102,9 |
| 18,7 | 80,73 | 81,98 | 83,19 | 84,37 | 85,52 | 85,68 | 86,63 | 87,7 | 88,75 | 89,75 | 90,72 | 91,66 | 92,57 | 93,43 | 94,27 | 95,07 | 95,18 | 95,83 | 96,56 | 97,26 | 97,92 | 98,54 | 99,13 | 99,69 | 100,2 | 100,7 | 101,2 | 101,2 | 101,6 | 102 | 102,3 | 102,6 | 102,7 |
| 20,7 | 81,33 | 82,55 | 83,74 | 84,89 | 86 | 86,16 | 87,08 | 88,13 | 89,14 | 90,12 | 91,06 | 91,97 | 92,84 | 93,68 | 94,49 | 95,26 | 95,36 | 95,99 | 96,69 | 97,36 | 97,99 | 98,59 | 99,15 | 99,68 | 100,2 | 100,6 | 101,1 | 101,1 | 101,4 | 101,8 | 102,1 | 102,4 | 102,5 |
| 22,7 | 81,94 | 83,13 | 84,28 | 85,4 | 86,49 | 86,64 | 87,54 | 88,56 | 89,54 | 90,49 | 91,4 | 92,28 | 93,12 | 93,93 | 94,71 | 95,45 | 95,55 | 96,15 | 96,83 | 97,46 | 98,06 | 98,63 | 99,16 | 99,66 | 100,1 | 100,6 | 100,9 | 101 | 101,3 | 101,6 | 101,9 | 102,2 | 102,2 |
| 24,7 | 82,54 | 83,7 | 84,83 | 85,92 | 86,98 | 87,12 | 88 | 88,99 | 89,94 | 90,86 | 91,74 | 92,59 | 93,41 | 94,19 | 94,93 | 95,64 | 95,74 | 96,32 | 96,96 | 97,57 | 98,14 | 98,68 | 99,18 | 99,65 | 100,1 | 100,5 | 100,8 | 100,9 | 101,2 | 101,5 | 101,7 | 102 | 102 |
| **25,0** | 82,63 | 83,79 | 84,91 | 85,99 | 87,05 | 87,19 | 88,07 | 89,05 | 90 | 90,91 | 91,79 | 92,64 | 93,45 | 94,22 | 94,96 | 95,67 | 95,77 | 96,34 | 96,98 | 97,58 | 98,15 | 98,68 | 99,18 | 99,65 | 100,1 | 100,5 | 100,8 | 100,9 | 101,2 | 101,4 | 101,7 | 101,9 | 102 |
| 26,7 | 83,15 | 84,28 | 85,38 | 86,44 | 87,47 | 87,61 | 88,46 | 89,42 | 90,34 | 91,23 | 92,09 | 92,91 | 93,69 | 94,44 | 95,16 | 95,84 | 95,93 | 96,48 | 97,1 | 97,67 | 98,22 | 98,73 | 99,2 | 99,64 | 100 | 100,4 | 100,7 | 100,8 | 101 | 101,3 | 101,5 | 101,7 | 101,8 |
| 28,7 | 83,76 | 84,87 | 85,93 | 86,96 | 87,96 | 88,1 | 88,93 | 89,85 | 90,75 | 91,61 | 92,43 | 93,22 | 93,98 | 94,7 | 95,38 | 96,04 | 96,12 | 96,65 | 97,24 | 97,78 | 98,3 | 98,78 | 99,22 | 99,63 | 100 | 100,3 | 100,6 | 100,7 | 100,9 | 101,2 | 101,4 | 101,5 | 101,6 |
| 30,7 | 84,38 | 85,45 | 86,49 | 87,49 | 88,46 | 88,59 | 89,39 | 90,29 | 91,15 | 91,98 | 92,78 | 93,54 | 94,27 | 94,96 | 95,61 | 96,24 | 96,32 | 96,82 | 97,38 | 97,89 | 98,38 | 98,83 | 99,24 | 99,62 | 99,97 | 100,3 | 100,6 | 100,6 | 100,8 | 101 | 101,2 | 101,3 | 101,3 |
| 32,7 | 84,99 | 86,03 | 87,04 | 88,01 | 88,95 | 89,08 | 89,86 | 90,73 | 91,56 | 92,36 | 93,13 | 93,86 | 94,56 | 95,22 | 95,84 | 96,44 | 96,52 | 97 | 97,52 | 98,01 | 98,46 | 98,88 | 99,27 | 99,62 | 99,93 | 100,2 | 100,5 | 100,5 | 100,7 | 100,9 | 101 | 101,1 | 101,1 |
| 34,7 | 85,61 | 86,62 | 87,6 | 88,54 | 89,45 | 89,58 | 90,33 | 91,17 | 91,97 | 92,74 | 93,48 | 94,18 | 94,85 | 95,48 | 96,08 | 96,64 | 96,72 | 97,17 | 97,66 | 98,12 | 98,55 | 98,94 | 99,29 | 99,61 | 99,9 | 100,2 | 100,4 | 100,4 | 100,6 | 100,7 | 100,8 | 100,9 | 100,9 |
| 36,7 | 86,23 | 87,21 | 88,16 | 89,07 | 89,95 | 90,07 | 90,8 | 91,61 | 92,38 | 93,12 | 93,83 | 94,5 | 95,14 | 95,74 | 96,31 | 96,85 | 96,92 | 97,34 | 97,81 | 98,24 | 98,63 | 98,99 | 99,32 | 99,61 | 99,87 | 100,1 | 100,3 | 100,3 | 100,4 | 100,6 | 100,6 | 100,7 | 100,7 |
| 38,7 | 86,85 | 87,8 | 88,72 | 89,6 | 90,45 | 90,57 | 91,27 | 92,05 | 92,8 | 93,51 | 94,19 | 94,83 | 95,44 | 96,01 | 96,55 | 97,05 | 97,12 | 97,52 | 97,96 | 98,36 | 98,72 | 99,05 | 99,35 | 99,61 | 99,84 | 100 | 100,2 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,5 | 100,5 |
| 40,7 | 87,47 | 88,39 | 89,28 | 90,14 | 90,96 | 91,07 | 91,74 | 92,5 | 93,21 | 93,89 | 94,54 | 95,16 | 95,73 | 96,28 | 96,79 | 97,26 | 97,33 | 97,7 | 98,11 | 98,48 | 98,81 | 99,12 | 99,38 | 99,62 | 99,81 | 99,98 | 100,1 | 100,1 | 100,2 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 |
| 42,7 | 88,09 | 88,99 | 89,85 | 90,67 | 91,46 | 91,57 | 92,22 | 92,94 | 93,63 | 94,28 | 94,9 | 95,48 | 96,03 | 96,55 | 97,03 | 97,47 | 97,53 | 97,88 | 98,26 | 98,6 | 98,91 | 99,18 | 99,42 | 99,62 | 99,79 | 99,92 | 100 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 |
| 44,7 | 88,72 | 89,58 | 90,41 | 91,21 | 91,97 | 92,08 | 92,7 | 93,39 | 94,05 | 94,67 | 95,26 | 95,81 | 96,33 | 96,82 | 97,27 | 97,69 | 97,74 | 98,07 | 98,41 | 98,72 | 99 | 99,24 | 99,45 | 99,63 | 99,77 | 99,87 | 99,94 | 99,95 | 99,97 | 99,97 | 99,94 | 99,87 | 99,85 |
| **45,0** | 88,8 | 89,67 | 90,49 | 91,29 | 92,04 | 92,15 | 92,77 | 93,45 | 94,11 | 94,73 | 95,31 | 95,86 | 96,38 | 96,86 | 97,3 | 97,72 | 97,77 | 98,09 | 98,43 | 98,74 | 99,02 | 99,25 | 99,46 | 99,63 | 99,76 | 99,86 | 99,93 | 99,93 | 99,96 | 99,95 | 99,92 | 99,84 | 99,82 |
| 46,7 | 89,34 | 90,18 | 90,98 | 91,75 | 92,48 | 92,58 | 93,18 | 93,84 | 94,47 | 95,06 | 95,62 | 96,15 | 96,64 | 97,09 | 97,51 | 97,9 | 97,95 | 98,25 | 98,57 | 98,85 | 99,1 | 99,31 | 99,49 | 99,63 | 99,74 | 99,82 | 99,86 | 99,86 | 99,86 | 99,84 | 99,77 | 99,67 | 99,64 |
| 48,7 | 89,97 | 90,78 | 91,55 | 92,29 | 92,99 | 93,09 | 93,66 | 94,29 | 94,89 | 95,46 | 95,99 | 96,48 | 96,94 | 97,37 | 97,76 | 98,12 | 98,16 | 98,44 | 98,73 | 98,98 | 99,2 | 99,38 | 99,53 | 99,64 | 99,72 | 99,77 | 99,78 | 99,78 | 99,76 | 99,7 | 99,6 | 99,48 | 99,43 |
| 50,7 | 90,61 | 91,38 | 92,12 | 92,83 | 93,51 | 93,6 | 94,14 | 94,75 | 95,32 | 95,85 | 96,35 | 96,82 | 97,25 | 97,65 | 98,01 | 98,33 | 98,38 | 98,63 | 98,89 | 99,11 | 99,3 | 99,45 | 99,57 | 99,66 | 99,71 | 99,72 | 99,7 | 99,7 | 99,65 | 99,56 | 99,44 | 99,28 | 99,23 |
| 52,7 | 91,24 | 91,99 | 92,7 | 93,38 | 94,02 | 94,11 | 94,63 | 95,2 | 95,74 | 96,25 | 96,72 | 97,16 | 97,56 | 97,92 | 98,26 | 98,55 | 98,59 | 98,82 | 99,05 | 99,24 | 99,4 | 99,52 | 99,61 | 99,67 | 99,69 | 99,68 | 99,63 | 99,62 | 99,55 | 99,43 | 99,28 | 99,09 | 99,03 |
| 54,7 | 91,87 | 92,59 | 93,28 | 93,92 | 94,54 | 94,62 | 95,12 | 95,66 | 96,17 | 96,65 | 97,09 | 97,5 | 97,87 | 98,21 | 98,51 | 98,78 | 98,81 | 99,01 | 99,21 | 99,37 | 99,5 | 99,6 | 99,66 | 99,69 | 99,68 | 99,63 | 99,56 | 99,54 | 99,44 | 99,3 | 99,11 | 98,9 | 98,83 |
| 56,7 | 92,51 | 93,2 | 93,85 | 94,47 | 95,06 | 95,14 | 95,61 | 96,12 | 96,6 | 97,05 | 97,46 | 97,84 | 98,18 | 98,49 | 98,76 | 99 | 99,03 | 99,21 | 99,37 | 99,51 | 99,61 | 99,68 | 99,71 | 99,7 | 99,66 | 99,59 | 99,48 | 99,47 | 99,34 | 99,17 | 98,96 | 98,71 | 98,63 |
| 58,7 | 93,15 | 93,81 | 94,43 | 95,02 | 95,58 | 95,65 | 96,1 | 96,58 | 97,04 | 97,45 | 97,84 | 98,18 | 98,5 | 98,77 | 99,02 | 99,23 | 99,25 | 99,4 | 99,54 | 99,65 | 99,72 | 99,75 | 99,76 | 99,72 | 99,65 | 99,55 | 99,42 | 99,39 | 99,24 | 99,04 | 98,8 | 98,52 | 98,44 |
| 60,7 | 93,79 | 94,42 | 95,02 | 95,58 | 96,1 | 96,17 | 96,59 | 97,05 | 97,47 | 97,86 | 98,21 | 98,53 | 98,81 | 99,06 | 99,28 | 99,45 | 99,48 | 99,6 | 99,71 | 99,79 | 99,83 | 99,83 | 99,81 | 99,74 | 99,65 | 99,51 | 99,35 | 99,32 | 99,15 | 98,91 | 98,64 | 98,34 | 98,25 |
| 62,7 | 94,43 | 95,03 | 95,6 | 96,13 | 96,63 | 96,69 | 97,09 | 97,51 | 97,91 | 98,26 | 98,59 | 98,88 | 99,13 | 99,35 | 99,53 | 99,68 | 99,7 | 99,8 | 99,88 | 99,93 | 99,94 | 99,92 | 99,86 | 99,77 | 99,64 | 99,48 | 99,28 | 99,25 | 99,05 | 98,79 | 98,49 | 98,15 | 98,05 |
| 64,7 | 95,08 | 95,65 | 96,18 | 96,69 | 97,15 | 97,21 | 97,58 | 97,98 | 98,34 | 98,67 | 98,97 | 99,23 | 99,45 | 99,64 | 99,8 | 99,92 | 99,93 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 99,91 | 99,79 | 99,64 | 99,44 | 99,22 | 99,19 | 98,96 | 98,67 | 98,34 | 97,97 | 97,86 |
| **65,0** | 95,17 | 95,73 | 96,27 | 96,76 | 97,23 | 97,29 | 97,65 | 98,05 | 98,41 | 98,73 | 99,02 | 99,27 | 99,5 | 99,68 | 99,83 | 99,95 | 99,96 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 99,92 | 99,8 | 99,64 | 99,44 | 99,21 | 99,18 | 98,95 | 98,65 | 98,31 | 97,95 | 97,84 |
| 66,7 | 95,72 | 96,27 | 96,77 | 97,24 | 97,68 | 97,74 | 98,08 | 98,45 | 98,78 | 99,08 | 99,35 | 99,58 | 99,77 | 99,93 | 100,1 | 100,1 | 100,2 | 100,2 | 100,2 | 100,2 | 100,2 | 100,1 | 99,97 | 99,82 | 99,63 | 99,41 | 99,16 | 99,12 | 98,87 | 98,54 | 98,19 | 97,79 | 97,68 |
| 68,7 | 96,37 | 96,88 | 97,36 | 97,8 | 98,21 | 98,27 | 98,58 | 98,92 | 99,23 | 99,5 | 99,73 | 99,93 | 100,1 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,4 | 100,4 | 100,4 | 100,4 | 100,3 | 100,2 | 100 | 99,85 | 99,63 | 99,38 | 99,1 | 99,06 | 98,78 | 98,43 | 98,04 | 97,62 | 97,49 |
| 70,7 | 97,02 | 97,5 | 97,95 | 98,36 | 98,74 | 98,79 | 99,09 | 99,4 | 99,67 | 99,91 | 100,1 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,5 | 100,4 | 100,3 | 100,1 | 99,88 | 99,63 | 99,35 | 99,04 | 98,99 | 98,69 | 98,31 | 97,89 | 97,44 | 97,31 |
| 72,7 | 97,67 | 98,13 | 98,55 | 98,93 | 99,28 | 99,32 | 99,59 | 99,87 | 100,1 | 100,3 | 100,5 | 100,6 | 100,7 | 100,8 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,8 | 100,8 | 100,7 | 100,5 | 100,4 | 100,2 | 99,91 | 99,64 | 99,33 | 98,98 | 98,93 | 98,61 | 98,19 | 97,75 | 97,27 | 97,12 |
| + **73,3** | 97,86 | 98,3 | 98,71 | 99,09 | 99,43 | 99,47 | 99,73 | 100 | 100,2 | 100,4 | 100,6 | 100,7 | 100,8 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,8 | 100,7 | 100,6 | 100,4 | 100,2 | 99,92 | 99,64 | 99,32 | 98,97 | 98,92 | 98,58 | 98,16 | 97,71 | 97,22 | 97,07 |

***Figura 5.6.*** *Niveles de conversión de triglicérido a metilester en función de los factores según el modelo polinómico obtenido por regresión múltiple.*

**Nivel de conversión - parametros calculados con el método Simplex**

| Temperatura (ºc) | Concentración (% wt) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | - | **0,29** | 0,34 | 0,39 | 0,44 | 0,49 | **0,50** | 0,54 | 0,59 | 0,64 | 0,69 | 0,74 | 0,79 | 0,84 | 0,89 | 0,94 | 0,99 | **1,00** | 1,04 | 1,09 | 1,14 | 1,19 | 1,24 | 1,29 | 1,34 | 1,39 | 1,44 | 1,49 | **1,50** | 1,54 | 1,59 | 1,64 | 1,69 | **1,71** | + |
| - | **16,7** | 79,99 | 81,35 | 82,66 | 83,94 | 85,17 | 85,34 | 86,37 | 87,52 | 88,64 | 89,71 | 90,75 | 91,74 | 92,69 | 93,61 | 94,48 | 95,31 | 95,43 | 96,11 | 96,86 | 97,57 | 98,24 | 98,87 | 99,46 | 100 | 100,5 | 101 | 101,4 | 101,5 | 101,8 | 102,2 | 102,5 | 102,7 | 102,8 | |
| | 18,7 | 80,55 | 81,87 | 83,16 | 84,41 | 85,61 | 85,78 | 86,78 | 87,9 | 88,99 | 90,03 | 91,04 | 92 | 92,93 | 93,81 | 94,66 | 95,46 | 95,57 | 96,22 | 96,94 | 97,63 | 98,27 | 98,87 | 99,43 | 99,96 | 100,4 | 100,9 | 101,3 | 101,3 | 101,6 | 102 | 102,2 | 102,5 | 102,5 | |
| | 20,7 | 81,11 | 82,41 | 83,66 | 84,88 | 86,06 | 86,22 | 87,19 | 88,29 | 89,35 | 90,36 | 91,34 | 92,27 | 93,17 | 94,02 | 94,83 | 95,61 | 95,71 | 96,34 | 97,03 | 97,69 | 98,3 | 98,87 | 99,41 | 99,9 | 100,3 | 100,8 | 101,1 | 101,2 | 101,5 | 101,8 | 102 | 102,2 | 102,3 | |
| | 22,7 | 81,68 | 82,94 | 84,17 | 85,36 | 86,51 | 86,66 | 87,61 | 88,68 | 89,7 | 90,69 | 91,64 | 92,54 | 93,41 | 94,23 | 95,02 | 95,76 | 95,86 | 96,47 | 97,13 | 97,75 | 98,34 | 98,88 | 99,38 | 99,84 | 100,3 | 100,6 | 101 | 101 | 101,3 | 101,6 | 101,8 | 102 | 102 | |
| | 24,7 | 82,25 | 83,48 | 84,68 | 85,84 | 86,96 | 87,11 | 88,03 | 89,07 | 90,07 | 91,02 | 91,94 | 92,82 | 93,65 | 94,45 | 95,2 | 95,92 | 96,01 | 96,59 | 97,23 | 97,82 | 98,37 | 98,89 | 99,36 | 99,79 | 100,2 | 100,5 | 100,9 | 100,9 | 101,1 | 101,4 | 101,5 | 101,7 | 101,7 | |
| | **25,0** | 82,33 | 83,56 | 84,75 | 85,91 | 87,02 | 87,17 | 88,09 | 89,13 | 90,12 | 91,07 | 91,98 | 92,86 | 93,69 | 94,48 | 95,23 | 95,94 | 96,04 | 96,61 | 97,24 | 97,83 | 98,38 | 98,89 | 99,36 | 99,79 | 100,2 | 100,5 | 100,8 | 100,9 | 101,1 | 101,3 | 101,5 | 101,7 | 101,7 | |
| | 26,7 | 82,82 | 84,03 | 85,2 | 86,33 | 87,41 | 87,56 | 88,46 | 89,47 | 90,44 | 91,36 | 92,25 | 93,1 | 93,9 | 94,67 | 95,39 | 96,08 | 96,17 | 96,72 | 97,33 | 97,89 | 98,42 | 98,9 | 99,35 | 99,75 | 100,1 | 100,4 | 100,7 | 100,8 | 101 | 101,2 | 101,3 | 101,4 | 101,5 | |
| | 28,7 | 83,4 | 84,58 | 85,72 | 86,81 | 87,87 | 88,02 | 88,89 | 89,87 | 90,81 | 91,7 | 92,56 | 93,38 | 94,15 | 94,89 | 95,59 | 96,24 | 96,33 | 96,86 | 97,43 | 97,97 | 98,46 | 98,92 | 99,33 | 99,71 | 100 | 100,3 | 100,6 | 100,6 | 100,8 | 101 | 101,1 | 101,2 | 101,2 | |
| | 30,7 | 83,98 | 85,13 | 86,24 | 87,31 | 88,34 | 88,48 | 89,32 | 90,27 | 91,18 | 92,05 | 92,88 | 93,66 | 94,41 | 95,12 | 95,78 | 96,41 | 96,5 | 97 | 97,54 | 98,05 | 98,51 | 98,94 | 99,32 | 99,67 | 99,97 | 100,2 | 100,5 | 100,5 | 100,6 | 100,8 | 100,9 | 101 | 101 | |
| | 32,7 | 84,56 | 85,68 | 86,76 | 87,8 | 88,8 | 88,94 | 89,76 | 90,68 | 91,56 | 92,4 | 93,2 | 93,95 | 94,67 | 95,35 | 95,99 | 96,58 | 96,66 | 97,14 | 97,66 | 98,13 | 98,57 | 98,96 | 99,32 | 99,63 | 99,91 | 100,1 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,6 | 100,7 | 100,7 | 100,7 | |
| | 34,7 | 85,15 | 86,24 | 87,29 | 88,3 | 89,27 | 89,41 | 90,2 | 91,09 | 91,94 | 92,75 | 93,52 | 94,25 | 94,94 | 95,58 | 96,19 | 96,76 | 96,83 | 97,29 | 97,77 | 98,22 | 98,63 | 98,99 | 99,32 | 99,6 | 99,85 | 100,1 | 100,2 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,5 | 100,5 | |
| | 36,7 | 85,74 | 86,81 | 87,83 | 88,81 | 89,75 | 89,88 | 90,65 | 91,51 | 92,33 | 93,11 | 93,85 | 94,54 | 95,2 | 95,82 | 96,4 | 96,94 | 97,01 | 97,44 | 97,89 | 98,31 | 98,69 | 99,02 | 99,32 | 99,58 | 99,79 | 99,97 | 100,1 | 100,1 | 100,2 | 100,3 | 100,3 | 100,2 | 100,2 | |
| | 38,7 | 86,34 | 87,37 | 88,36 | 89,31 | 90,23 | 90,35 | 91,1 | 91,93 | 92,72 | 93,47 | 94,18 | 94,85 | 95,47 | 96,06 | 96,61 | 97,12 | 97,19 | 97,59 | 98,02 | 98,4 | 98,75 | 99,06 | 99,33 | 99,55 | 99,74 | 99,88 | 99,99 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 99,99 | |
| | 40,7 | 86,94 | 87,94 | 88,9 | 89,83 | 90,71 | 90,83 | 91,55 | 92,35 | 93,11 | 93,83 | 94,51 | 95,15 | 95,75 | 96,31 | 96,83 | 97,31 | 97,37 | 97,75 | 98,14 | 98,5 | 98,82 | 99,1 | 99,34 | 99,53 | 99,69 | 99,81 | 99,88 | 99,89 | 99,92 | 99,91 | 99,87 | 99,79 | 99,75 | |
| | 42,7 | 87,54 | 88,52 | 89,45 | 90,34 | 91,19 | 91,31 | 92 | 92,78 | 93,51 | 94,2 | 94,85 | 95,46 | 96,03 | 96,56 | 97,05 | 97,5 | 97,56 | 97,91 | 98,28 | 98,6 | 98,89 | 99,14 | 99,35 | 99,52 | 99,64 | 99,73 | 99,78 | 99,78 | 99,78 | 99,75 | 99,68 | 99,56 | 99,52 | |
| | 44,7 | 88,15 | 89,09 | 90 | 90,86 | 91,68 | 91,79 | 92,46 | 93,21 | 93,91 | 94,57 | 95,19 | 95,77 | 96,31 | 96,81 | 97,27 | 97,69 | 97,75 | 98,07 | 98,41 | 98,71 | 98,97 | 99,19 | 99,37 | 99,5 | 99,6 | 99,66 | 99,68 | 99,68 | 99,65 | 99,59 | 99,49 | 99,34 | 99,3 | |
| | **45,0** | 88,24 | 89,18 | 90,07 | 90,93 | 91,75 | 91,86 | 92,53 | 93,27 | 93,96 | 94,62 | 95,24 | 95,82 | 96,35 | 96,85 | 97,3 | 97,72 | 97,78 | 98,1 | 98,43 | 98,73 | 98,98 | 99,2 | 99,37 | 99,5 | 99,6 | 99,65 | 99,66 | 99,66 | 99,64 | 99,57 | 99,46 | 99,31 | 99,27 | |
| | 46,7 | 88,76 | 89,68 | 90,55 | 91,38 | 92,18 | 92,28 | 92,93 | 93,64 | 94,31 | 94,94 | 95,54 | 96,09 | 96,6 | 97,07 | 97,5 | 97,89 | 97,94 | 98,24 | 98,55 | 98,82 | 99,05 | 99,24 | 99,39 | 99,5 | 99,56 | 99,59 | 99,58 | 99,58 | 99,53 | 99,44 | 99,3 | 99,13 | 99,07 | |
| | 48,7 | 89,38 | 90,26 | 91,11 | 91,91 | 92,67 | 92,78 | 93,4 | 94,08 | 94,72 | 95,32 | 95,89 | 96,41 | 96,89 | 97,33 | 97,73 | 98,09 | 98,14 | 98,41 | 98,69 | 98,93 | 99,13 | 99,29 | 99,41 | 99,49 | 99,53 | 99,53 | 99,49 | 99,48 | 99,41 | 99,28 | 99,12 | 98,92 | 98,85 | |
| | 50,7 | 90 | 90,85 | 91,66 | 92,44 | 93,17 | 93,27 | 93,87 | 94,52 | 95,13 | 95,71 | 96,24 | 96,73 | 97,18 | 97,6 | 97,97 | 98,3 | 98,34 | 98,59 | 98,84 | 99,05 | 99,22 | 99,35 | 99,44 | 99,49 | 99,5 | 99,47 | 99,4 | 99,38 | 99,29 | 99,14 | 98,94 | 98,71 | 98,64 | |
| | 52,7 | 90,62 | 91,44 | 92,23 | 92,97 | 93,68 | 93,77 | 94,34 | 94,97 | 95,55 | 96,09 | 96,6 | 97,06 | 97,48 | 97,86 | 98,21 | 98,51 | 98,55 | 98,77 | 98,99 | 99,17 | 99,31 | 99,41 | 99,47 | 99,49 | 99,47 | 99,41 | 99,31 | 99,3 | 99,17 | 98,99 | 98,77 | 98,51 | 98,43 | |
| | 54,7 | 91,24 | 92,04 | 92,8 | 93,51 | 94,19 | 94,28 | 94,82 | 95,41 | 95,97 | 96,48 | 96,96 | 97,39 | 97,78 | 98,14 | 98,45 | 98,72 | 98,76 | 98,95 | 99,14 | 99,3 | 99,41 | 99,48 | 99,51 | 99,5 | 99,45 | 99,36 | 99,23 | 99,21 | 99,06 | 98,85 | 98,6 | 98,31 | 98,22 | |
| | 56,7 | 91,87 | 92,64 | 93,37 | 94,05 | 94,7 | 94,78 | 95,3 | 95,87 | 96,39 | 96,88 | 97,32 | 97,72 | 98,09 | 98,41 | 98,69 | 98,94 | 98,97 | 99,14 | 99,3 | 99,42 | 99,51 | 99,55 | 99,55 | 99,51 | 99,43 | 99,31 | 99,15 | 99,13 | 98,95 | 98,71 | 98,43 | 98,11 | 98,01 | |
| | 58,7 | 92,51 | 93,24 | 93,94 | 94,6 | 95,21 | 95,3 | 95,79 | 96,32 | 96,82 | 97,27 | 97,69 | 98,06 | 98,4 | 98,69 | 98,94 | 99,16 | 99,18 | 99,33 | 99,46 | 99,56 | 99,61 | 99,62 | 99,59 | 99,52 | 99,42 | 99,27 | 99,08 | 99,05 | 98,85 | 98,58 | 98,27 | 97,92 | 97,81 | |
| | 60,7 | 93,15 | 93,85 | 94,52 | 95,15 | 95,73 | 95,81 | 96,28 | 96,78 | 97,25 | 97,68 | 98,06 | 98,41 | 98,71 | 98,97 | 99,2 | 99,38 | 99,4 | 99,53 | 99,63 | 99,69 | 99,72 | 99,7 | 99,64 | 99,54 | 99,4 | 99,23 | 99,01 | 98,97 | 98,75 | 98,45 | 98,11 | 97,73 | 97,62 | |
| | 62,7 | 93,79 | 94,46 | 95,1 | 95,7 | 96,26 | 96,33 | 96,77 | 97,25 | 97,68 | 98,08 | 98,44 | 98,75 | 99,03 | 99,26 | 99,46 | 99,61 | 99,63 | 99,72 | 99,8 | 99,83 | 99,83 | 99,78 | 99,69 | 99,56 | 99,4 | 99,19 | 98,94 | 98,9 | 98,65 | 98,32 | 97,95 | 97,55 | 97,42 | |
| | 64,7 | 94,43 | 95,08 | 95,69 | 96,25 | 96,78 | 96,85 | 97,27 | 97,72 | 98,12 | 98,49 | 98,82 | 99,1 | 99,35 | 99,55 | 99,72 | 99,84 | 99,86 | 99,93 | 99,97 | 99,98 | 99,94 | 99,86 | 99,75 | 99,59 | 99,39 | 99,16 | 98,88 | 98,84 | 98,56 | 98,2 | 97,8 | 97,36 | 97,23 | |
| | **65,0** | 94,52 | 95,17 | 95,77 | 96,33 | 96,86 | 96,93 | 97,34 | 97,78 | 98,18 | 98,55 | 98,87 | 99,15 | 99,39 | 99,59 | 99,75 | 99,88 | 99,89 | 99,96 | 100 | 100 | 99,96 | 99,88 | 99,75 | 99,59 | 99,39 | 99,15 | 98,87 | 98,83 | 98,55 | 98,18 | 97,78 | 97,34 | 97,21 | |
| | 66,7 | 95,08 | 95,7 | 96,28 | 96,81 | 97,31 | 97,38 | 97,77 | 98,19 | 98,56 | 98,9 | 99,2 | 99,45 | 99,67 | 99,85 | 99,98 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 99,95 | 99,81 | 99,62 | 99,39 | 99,13 | 98,82 | 98,77 | 98,47 | 98,08 | 97,66 | 97,19 | 97,05 | |
| | 68,7 | 95,73 | 96,32 | 96,87 | 97,38 | 97,85 | 97,91 | 98,28 | 98,66 | 99,01 | 99,32 | 99,59 | 99,81 | 100 | 100,1 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,2 | 100 | 99,87 | 99,65 | 99,4 | 99,1 | 98,76 | 98,71 | 98,39 | 97,97 | 97,51 | 97,01 | 96,87 | |
| | 70,7 | 96,39 | 96,95 | 97,47 | 97,95 | 98,39 | 98,44 | 98,78 | 99,14 | 99,46 | 99,74 | 99,98 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,5 | 100,4 | 100,3 | 100,1 | 99,93 | 99,69 | 99,4 | 99,08 | 98,71 | 98,66 | 98,3 | 97,86 | 97,37 | 96,84 | 96,69 | |
| | 72,7 | 97,05 | 97,58 | 98,07 | 98,52 | 98,93 | 98,98 | 99,3 | 99,63 | 99,91 | 100,2 | 100,4 | 100,5 | 100,7 | 100,8 | 100,8 | 100,8 | 100,8 | 100,8 | 100,7 | 100,6 | 100,4 | 100,2 | 100 | 99,73 | 99,41 | 99,06 | 98,66 | 98,6 | 98,23 | 97,75 | 97,23 | 96,68 | 96,51 | |
| + | **73,3** | 97,23 | 97,76 | 98,24 | 98,68 | 99,08 | 99,13 | 99,44 | 99,76 | 100 | 100,3 | 100,5 | 100,6 | 100,8 | 100,8 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,8 | 100,8 | 100,6 | 100,5 | 100,3 | 100 | 99,74 | 99,42 | 99,05 | 98,65 | 98,59 | 98,21 | 97,72 | 97,2 | 96,63 | 96,47 | |

***Figura 5.7.*** *Niveles de conversión de triglicérido a metilester en función de los factores según el modelo polinómico obtenido con el método Simplex.*

**Gráfica de contornos - parametros calculados por regresión múltiple**

| Temperatura (ºc) \ Concentración (% wt) | - 0,29 | 0,34 | 0,39 | 0,44 | 0,49 | 0,50 | 0,54 | 0,59 | 0,64 | 0,69 | 0,74 | 0,79 | 0,84 | 0,89 | 0,94 | 0,99 | 1,00 | 1,04 | 1,09 | 1,14 | 1,19 | 1,24 | 1,29 | 1,34 | 1,39 | 1,44 | 1,49 | 1,50 | 1,54 | 1,59 | 1,64 | 1,69 | + 1,71 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| - 16,7 | 80,13 | 81,41 | 82,65 | 83,86 | 85,03 | 85,2 | 86,17 | 87,28 | 88,35 | 89,39 | 90,39 | 91,36 | 92,29 | 93,19 | 94,05 | 94,88 | 94,99 | 95,67 | 96,43 | 97,16 | 97,85 | 98,5 | 99,12 | 99,71 | 100,3 | 100,8 | 101,3 | 101,3 | 101,7 | 102,1 | 102,5 | 102,8 | 102,9 |
| 18,7 | 80,73 | 81,98 | 83,19 | 84,37 | 85,52 | 85,68 | 86,63 | 87,7 | 88,75 | 89,75 | 90,72 | 91,66 | 92,57 | 93,43 | 94,27 | 95,07 | 95,18 | 95,83 | 96,56 | 97,26 | 97,92 | 98,54 | 99,13 | 99,69 | 100,2 | 100,7 | 101,2 | 101,2 | 101,6 | 102 | 102,3 | 102,6 | 102,7 |
| 20,7 | 81,33 | 82,55 | 83,74 | 84,89 | 86 | 86,16 | 87,08 | 88,13 | 89,14 | 90,12 | 91,06 | 91,97 | 92,84 | 93,68 | 94,49 | 95,26 | 95,36 | 95,99 | 96,69 | 97,36 | 97,99 | 98,59 | 99,15 | 99,68 | 100,2 | 100,6 | 101,1 | 101,1 | 101,4 | 101,8 | 102,1 | 102,4 | 102,5 |
| 22,7 | 81,94 | 83,13 | 84,28 | 85,4 | 86,49 | 86,64 | 87,54 | 88,56 | 89,54 | 90,49 | 91,4 | 92,28 | 93,12 | 93,93 | 94,71 | 95,45 | 95,55 | 96,15 | 96,83 | 97,46 | 98,06 | 98,63 | 99,16 | 99,66 | 100,1 | 100,6 | 100,9 | 101 | 101,3 | 101,6 | 101,9 | 102,2 | 102,2 |
| 24,7 | 82,54 | 83,7 | 84,83 | 85,92 | 86,98 | 87,12 | 88 | 88,99 | 89,94 | 90,86 | 91,74 | 92,59 | 93,41 | 94,19 | 94,93 | 95,64 | 95,74 | 96,32 | 96,96 | 97,57 | 98,14 | 98,68 | 99,18 | 99,65 | 100,1 | 100,5 | 100,8 | 100,9 | 101,2 | 101,5 | 101,7 | 102 | 102 |
| **25,0** | 82,63 | 83,79 | 84,91 | 85,99 | 87,05 | 87,19 | 88,07 | 89,05 | 90 | 90,91 | 91,79 | 92,64 | 93,45 | 94,22 | 94,96 | 95,67 | 95,77 | 96,34 | 96,98 | 97,58 | 98,15 | 98,68 | 99,18 | 99,65 | 100,1 | 100,5 | 100,8 | 100,9 | 101,2 | 101,4 | 101,7 | 101,9 | 102 |
| 26,7 | 83,15 | 84,28 | 85,38 | 86,44 | 87,47 | 87,61 | 88,46 | 89,42 | 90,34 | 91,23 | 92,09 | 92,91 | 93,69 | 94,44 | 95,16 | 95,84 | 95,93 | 96,48 | 97,1 | 97,67 | 98,22 | 98,73 | 99,2 | 99,64 | 100 | 100,4 | 100,7 | 100,8 | 101 | 101,3 | 101,5 | 101,7 | 101,8 |
| 28,7 | 83,76 | 84,87 | 85,93 | 86,96 | 87,96 | 88,1 | 88,93 | 89,85 | 90,75 | 91,61 | 92,43 | 93,22 | 93,98 | 94,7 | 95,38 | 96,04 | 96,12 | 96,65 | 97,24 | 97,78 | 98,3 | 98,78 | 99,22 | 99,63 | 100 | 100,3 | 100,6 | 100,7 | 100,9 | 101,2 | 101,4 | 101,5 | 101,6 |
| 30,7 | 84,38 | 85,45 | 86,49 | 87,49 | 88,46 | 88,59 | 89,39 | 90,29 | 91,15 | 91,98 | 92,78 | 93,54 | 94,27 | 94,96 | 95,61 | 96,24 | 96,32 | 96,82 | 97,38 | 97,89 | 98,38 | 98,83 | 99,24 | 99,62 | 99,97 | 100,3 | 100,6 | 100,6 | 100,8 | 101 | 101,2 | 101,3 | 101,3 |
| 32,7 | 84,99 | 86,03 | 87,04 | 88,01 | 88,95 | 89,08 | 89,86 | 90,73 | 91,56 | 92,36 | 93,13 | 93,86 | 94,56 | 95,22 | 95,84 | 96,44 | 96,52 | 97 | 97,52 | 98,01 | 98,46 | 98,88 | 99,27 | 99,62 | 99,93 | 100,2 | 100,5 | 100,5 | 100,7 | 100,9 | 101 | 101,1 | 101,1 |
| 34,7 | 85,61 | 86,62 | 87,6 | 88,54 | 89,45 | 89,58 | 90,33 | 91,17 | 91,97 | 92,74 | 93,48 | 94,18 | 94,85 | 95,48 | 96,08 | 96,64 | 96,72 | 97,17 | 97,66 | 98,12 | 98,55 | 98,94 | 99,29 | 99,61 | 99,9 | 100,2 | 100,4 | 100,4 | 100,6 | 100,7 | 100,8 | 100,9 | 100,9 |
| 36,7 | 86,23 | 87,21 | 88,16 | 89,07 | 89,95 | 90,07 | 90,8 | 91,61 | 92,38 | 93,12 | 93,83 | 94,5 | 95,14 | 95,74 | 96,31 | 96,85 | 96,92 | 97,34 | 97,81 | 98,24 | 98,63 | 98,99 | 99,32 | 99,61 | 99,87 | 100,1 | 100,3 | 100,3 | 100,4 | 100,6 | 100,6 | 100,7 | 100,7 |
| 38,7 | 86,85 | 87,8 | 88,72 | 89,6 | 90,45 | 90,57 | 91,27 | 92,05 | 92,8 | 93,51 | 94,19 | 94,83 | 95,44 | 96,01 | 96,55 | 97,05 | 97,12 | 97,52 | 97,96 | 98,36 | 98,72 | 99,05 | 99,35 | 99,61 | 99,84 | 100 | 100,2 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,5 | 100,5 |
| 40,7 | 87,47 | 88,39 | 89,28 | 90,14 | 90,96 | 91,07 | 91,74 | 92,5 | 93,21 | 93,89 | 94,54 | 95,16 | 95,73 | 96,28 | 96,79 | 97,26 | 97,33 | 97,7 | 98,11 | 98,48 | 98,81 | 99,12 | 99,38 | 99,62 | 99,81 | 99,98 | 100,1 | 100,1 | 100,2 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 |
| 42,7 | 88,09 | 88,99 | 89,85 | 90,67 | 91,46 | 91,57 | 92,22 | 92,94 | 93,63 | 94,28 | 94,9 | 95,48 | 96,03 | 96,55 | 97,03 | 97,47 | 97,53 | 97,88 | 98,26 | 98,6 | 98,91 | 99,18 | 99,42 | 99,62 | 99,79 | 99,92 | 100 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 |
| 44,7 | 88,72 | 89,58 | 90,41 | 91,21 | 91,97 | 92,08 | 92,7 | 93,39 | 94,05 | 94,67 | 95,26 | 95,81 | 96,33 | 96,82 | 97,27 | 97,69 | 97,74 | 98,07 | 98,41 | 98,72 | 99 | 99,24 | 99,45 | 99,63 | 99,77 | 99,87 | 99,94 | 99,95 | 99,97 | 99,97 | 99,94 | 99,87 | 99,85 |
| **45,0** | 88,8 | 89,67 | 90,49 | 91,29 | 92,04 | 92,15 | 92,77 | 93,45 | 94,11 | 94,73 | 95,31 | 95,86 | 96,38 | 96,86 | 97,3 | 97,72 | 97,77 | 98,09 | 98,43 | 98,74 | 99,02 | 99,25 | 99,46 | 99,63 | 99,76 | 99,86 | 99,93 | 99,93 | 99,96 | 99,95 | 99,92 | 99,84 | 99,82 |
| 46,7 | 89,34 | 90,18 | 90,98 | 91,75 | 92,48 | 92,58 | 93,18 | 93,84 | 94,47 | 95,06 | 95,62 | 96,15 | 96,64 | 97,09 | 97,51 | 97,9 | 97,95 | 98,25 | 98,57 | 98,85 | 99,1 | 99,31 | 99,49 | 99,63 | 99,74 | 99,82 | 99,86 | 99,86 | 99,86 | 99,84 | 99,77 | 99,67 | 99,64 |
| 48,7 | 89,97 | 90,78 | 91,55 | 92,29 | 92,99 | 93,09 | 93,66 | 94,29 | 94,89 | 95,46 | 95,99 | 96,48 | 96,94 | 97,37 | 97,76 | 98,12 | 98,16 | 98,44 | 98,73 | 98,98 | 99,2 | 99,38 | 99,53 | 99,64 | 99,72 | 99,77 | 99,78 | 99,78 | 99,76 | 99,7 | 99,6 | 99,48 | 99,43 |
| 50,7 | 90,61 | 91,38 | 92,12 | 92,83 | 93,51 | 93,6 | 94,14 | 94,75 | 95,32 | 95,85 | 96,35 | 96,82 | 97,25 | 97,65 | 98,01 | 98,33 | 98,38 | 98,63 | 98,89 | 99,11 | 99,3 | 99,45 | 99,57 | 99,66 | 99,71 | 99,72 | 99,7 | 99,7 | 99,65 | 99,56 | 99,44 | 99,28 | 99,23 |
| 52,7 | 91,24 | 91,99 | 92,7 | 93,38 | 94,02 | 94,11 | 94,63 | 95,2 | 95,74 | 96,25 | 96,72 | 97,16 | 97,56 | 97,92 | 98,26 | 98,55 | 98,59 | 98,82 | 99,05 | 99,24 | 99,4 | 99,52 | 99,61 | 99,67 | 99,69 | 99,68 | 99,63 | 99,62 | 99,55 | 99,43 | 99,28 | 99,09 | 99,03 |
| 54,7 | 91,87 | 92,59 | 93,28 | 93,92 | 94,54 | 94,62 | 95,12 | 95,66 | 96,17 | 96,65 | 97,09 | 97,5 | 97,87 | 98,21 | 98,51 | 98,78 | 98,81 | 99,01 | 99,21 | 99,37 | 99,5 | 99,6 | 99,66 | 99,69 | 99,68 | 99,63 | 99,56 | 99,54 | 99,44 | 99,3 | 99,11 | 98,9 | 98,83 |
| 56,7 | 92,51 | 93,2 | 93,85 | 94,47 | 95,06 | 95,14 | 95,61 | 96,12 | 96,6 | 97,05 | 97,46 | 97,84 | 98,18 | 98,49 | 98,76 | 99 | 99,03 | 99,21 | 99,37 | 99,51 | 99,61 | 99,68 | 99,71 | 99,7 | 99,66 | 99,59 | 99,48 | 99,47 | 99,34 | 99,17 | 98,96 | 98,71 | 98,63 |
| 58,7 | 93,15 | 93,81 | 94,43 | 95,02 | 95,58 | 95,65 | 96,1 | 96,58 | 97,04 | 97,45 | 97,84 | 98,18 | 98,5 | 98,77 | 99,02 | 99,23 | 99,25 | 99,4 | 99,54 | 99,65 | 99,72 | 99,75 | 99,76 | 99,72 | 99,65 | 99,55 | 99,42 | 99,39 | 99,24 | 99,04 | 98,8 | 98,52 | 98,44 |
| 60,7 | 93,79 | 94,42 | 95,02 | 95,58 | 96,1 | 96,17 | 96,59 | 97,05 | 97,47 | 97,86 | 98,21 | 98,53 | 98,81 | 99,06 | 99,28 | 99,45 | 99,48 | 99,6 | 99,71 | 99,79 | 99,83 | 99,83 | 99,81 | 99,74 | 99,65 | 99,51 | 99,35 | 99,32 | 99,15 | 98,91 | 98,64 | 98,34 | 98,25 |
| 62,7 | 94,43 | 95,03 | 95,6 | 96,13 | 96,63 | 96,69 | 97,09 | 97,51 | 97,91 | 98,26 | 98,59 | 98,88 | 99,13 | 99,35 | 99,53 | 99,68 | 99,7 | 99,8 | 99,88 | 99,93 | 99,94 | 99,92 | 99,86 | 99,77 | 99,64 | 99,48 | 99,28 | 99,25 | 99,05 | 98,79 | 98,49 | 98,15 | 98,05 |
| 64,7 | 95,08 | 95,65 | 96,18 | 96,69 | 97,15 | 97,21 | 97,58 | 97,98 | 98,34 | 98,67 | 98,97 | 99,23 | 99,45 | 99,64 | 99,8 | 99,92 | 99,93 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 99,91 | 99,79 | 99,64 | 99,44 | 99,22 | 99,19 | 98,96 | 98,67 | 98,34 | 97,97 | 97,86 |
| **65,0** | 95,17 | 95,73 | 96,27 | 96,76 | 97,23 | 97,29 | 97,65 | 98,05 | 98,41 | 98,73 | 99,02 | 99,27 | 99,5 | 99,68 | 99,83 | 99,95 | 99,96 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 99,92 | 99,8 | 99,64 | 99,44 | 99,21 | 99,18 | 98,95 | 98,65 | 98,31 | 97,95 | 97,84 |
| 66,7 | 95,72 | 96,27 | 96,77 | 97,24 | 97,68 | 97,74 | 98,08 | 98,45 | 98,78 | 99,08 | 99,35 | 99,58 | 99,77 | 99,93 | 100,1 | 100,1 | 100,2 | 100,2 | 100,2 | 100,2 | 100,2 | 100,1 | 99,97 | 99,82 | 99,63 | 99,41 | 99,16 | 99,12 | 98,87 | 98,54 | 98,19 | 97,79 | 97,68 |
| 68,7 | 96,37 | 96,88 | 97,36 | 97,8 | 98,21 | 98,27 | 98,58 | 98,92 | 99,23 | 99,5 | 99,73 | 99,93 | 100,1 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,4 | 100,4 | 100,4 | 100,4 | 100,3 | 100,2 | 100 | 99,85 | 99,63 | 99,38 | 99,1 | 99,06 | 98,78 | 98,43 | 98,04 | 97,62 | 97,49 |
| 70,7 | 97,02 | 97,5 | 97,95 | 98,36 | 98,74 | 98,79 | 99,09 | 99,4 | 99,67 | 99,91 | 100,1 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,5 | 100,4 | 100,3 | 100,1 | 99,88 | 99,63 | 99,35 | 99,04 | 98,99 | 98,69 | 98,31 | 97,89 | 97,44 | 97,31 |
| 72,7 | 97,67 | 98,13 | 98,55 | 98,93 | 99,28 | 99,32 | 99,59 | 99,87 | 100,1 | 100,3 | 100,5 | 100,6 | 100,7 | 100,8 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,8 | 100,8 | 100,7 | 100,5 | 100,4 | 100,2 | 99,91 | 99,64 | 99,33 | 98,98 | 98,93 | 98,61 | 98,19 | 97,75 | 97,27 | 97,12 |
| + 73,3 | 97,86 | 98,3 | 98,71 | 99,09 | 99,43 | 99,47 | 99,73 | 100 | 100,2 | 100,4 | 100,6 | 100,7 | 100,8 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,8 | 100,7 | 100,6 | 100,4 | 100,2 | 99,92 | 99,64 | 99,32 | 98,97 | 98,92 | 98,58 | 98,16 | 97,71 | 97,22 | 97,07 |

LEYENDA
80-85
85-90
90-95
95-99
99-100
>100

***Figura 5.8.*** *Gráfica d contornos hecha con el modelo polinómico obtenido por regresión múltiple.*

**Gráfica de contornos - parametros calculados con el método Simplex**

| Temperatura (ºc) | Concentración (% wt) - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | + |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **0,29** | 0,34 | 0,39 | 0,44 | 0,49 | **0,50** | 0,54 | 0,59 | 0,64 | 0,69 | 0,74 | 0,79 | 0,84 | 0,89 | 0,94 | 0,99 | **1,00** | 1,04 | 1,09 | 1,14 | 1,19 | 1,24 | 1,29 | 1,34 | 1,39 | 1,44 | 1,49 | **1,50** | 1,54 | 1,59 | 1,64 | 1,69 | **1,71** |
| - **16,7** | 79,99 | 81,35 | 82,66 | 83,94 | 85,17 | 85,34 | 86,37 | 87,52 | 88,64 | 89,71 | 90,75 | 91,74 | 92,69 | 93,61 | 94,48 | 95,31 | 95,43 | 96,11 | 96,86 | 97,57 | 98,24 | 98,87 | 99,46 | 100 | 100,5 | 101 | 101,4 | 101,5 | 101,8 | 102,2 | 102,5 | 102,7 | 102,8 |
| 18,7 | 80,55 | 81,87 | 83,16 | 84,41 | 85,61 | 85,78 | 86,78 | 87,9 | 88,99 | 90,03 | 91,04 | 92 | 92,93 | 93,81 | 94,66 | 95,46 | 95,57 | 96,22 | 96,94 | 97,63 | 98,27 | 98,87 | 99,43 | 99,96 | 100,4 | 100,9 | 101,3 | 101,3 | 101,6 | 102 | 102,2 | 102,5 | 102,5 |
| 20,7 | 81,11 | 82,41 | 83,66 | 84,88 | 86,06 | 86,22 | 87,19 | 88,29 | 89,35 | 90,36 | 91,34 | 92,27 | 93,17 | 94,02 | 94,83 | 95,61 | 95,71 | 96,34 | 97,03 | 97,69 | 98,3 | 98,87 | 99,41 | 99,9 | 100,3 | 100,8 | 101,1 | 101,2 | 101,5 | 101,8 | 102 | 102,2 | 102,3 |
| 22,7 | 81,68 | 82,94 | 84,17 | 85,36 | 86,51 | 86,66 | 87,61 | 88,68 | 89,7 | 90,69 | 91,64 | 92,54 | 93,41 | 94,23 | 95,02 | 95,76 | 95,86 | 96,47 | 97,13 | 97,75 | 98,34 | 98,88 | 99,38 | 99,84 | 100,3 | 100,6 | 101 | 101 | 101,3 | 101,6 | 101,8 | 102 | 102 |
| 24,7 | 82,25 | 83,48 | 84,68 | 85,84 | 86,96 | 87,11 | 88,03 | 89,07 | 90,07 | 91,02 | 91,94 | 92,82 | 93,65 | 94,45 | 95,2 | 95,92 | 96,01 | 96,59 | 97,23 | 97,82 | 98,37 | 98,89 | 99,36 | 99,79 | 100,2 | 100,5 | 100,9 | 100,9 | 101,1 | 101,4 | 101,5 | 101,7 | 101,7 |
| **25,0** | 82,33 | 83,56 | 84,75 | 85,91 | 87,02 | 87,17 | 88,09 | 89,13 | 90,12 | 91,07 | 91,98 | 92,86 | 93,69 | 94,48 | 95,23 | 95,94 | 96,04 | 96,61 | 97,24 | 97,83 | 98,38 | 98,89 | 99,36 | 99,79 | 100,2 | 100,5 | 100,8 | 100,9 | 101,1 | 101,3 | 101,5 | 101,7 | 101,7 |
| 26,7 | 82,82 | 84,03 | 85,2 | 86,33 | 87,41 | 87,56 | 88,46 | 89,47 | 90,44 | 91,36 | 92,25 | 93,1 | 93,9 | 94,67 | 95,39 | 96,08 | 96,17 | 96,72 | 97,33 | 97,89 | 98,42 | 98,9 | 99,35 | 99,75 | 100,1 | 100,4 | 100,7 | 100,8 | 101 | 101,2 | 101,3 | 101,4 | 101,5 |
| 28,7 | 83,4 | 84,58 | 85,72 | 86,81 | 87,87 | 88,02 | 88,89 | 89,87 | 90,81 | 91,7 | 92,56 | 93,38 | 94,15 | 94,89 | 95,59 | 96,24 | 96,33 | 96,86 | 97,43 | 97,97 | 98,46 | 98,92 | 99,33 | 99,71 | 100 | 100,3 | 100,6 | 100,6 | 100,8 | 101 | 101,1 | 101,2 | 101,2 |
| 30,7 | 83,98 | 85,13 | 86,24 | 87,31 | 88,34 | 88,48 | 89,32 | 90,27 | 91,18 | 92,05 | 92,88 | 93,66 | 94,41 | 95,12 | 95,78 | 96,41 | 96,5 | 97 | 97,54 | 98,05 | 98,51 | 98,94 | 99,32 | 99,67 | 99,97 | 100,2 | 100,5 | 100,5 | 100,6 | 100,8 | 100,9 | 101 | 101 |
| 32,7 | 84,56 | 85,68 | 86,76 | 87,8 | 88,8 | 88,94 | 89,76 | 90,68 | 91,56 | 92,4 | 93,2 | 93,95 | 94,67 | 95,35 | 95,99 | 96,58 | 96,66 | 97,14 | 97,66 | 98,13 | 98,57 | 98,96 | 99,32 | 99,63 | 99,91 | 100,1 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,6 | 100,7 | 100,7 | 100,7 |
| 34,7 | 85,15 | 86,24 | 87,29 | 88,3 | 89,27 | 89,41 | 90,2 | 91,09 | 91,94 | 92,75 | 93,52 | 94,25 | 94,94 | 95,58 | 96,19 | 96,76 | 96,83 | 97,29 | 97,77 | 98,22 | 98,63 | 98,99 | 99,32 | 99,6 | 99,85 | 100,1 | 100,2 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,5 | 100,5 |
| 36,7 | 85,74 | 86,81 | 87,83 | 88,81 | 89,75 | 89,88 | 90,65 | 91,51 | 92,33 | 93,11 | 93,85 | 94,54 | 95,2 | 95,82 | 96,4 | 96,94 | 97,01 | 97,44 | 97,89 | 98,31 | 98,69 | 99,02 | 99,32 | 99,58 | 99,79 | 99,97 | 100,1 | 100,1 | 100,2 | 100,3 | 100,3 | 100,2 | 100,2 |
| 38,7 | 86,34 | 87,37 | 88,36 | 89,31 | 90,23 | 90,35 | 91,1 | 91,93 | 92,72 | 93,47 | 94,18 | 94,85 | 95,47 | 96,06 | 96,61 | 97,12 | 97,19 | 97,59 | 98,02 | 98,4 | 98,75 | 99,06 | 99,33 | 99,55 | 99,74 | 99,88 | 99,99 | 100 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 99,99 |
| 40,7 | 86,94 | 87,94 | 88,9 | 89,83 | 90,71 | 90,83 | 91,55 | 92,35 | 93,11 | 93,83 | 94,51 | 95,15 | 95,75 | 96,31 | 96,83 | 97,31 | 97,37 | 97,75 | 98,14 | 98,5 | 98,82 | 99,1 | 99,34 | 99,53 | 99,69 | 99,81 | 99,88 | 99,89 | 99,92 | 99,91 | 99,87 | 99,79 | 99,75 |
| 42,7 | 87,54 | 88,52 | 89,45 | 90,34 | 91,19 | 91,31 | 92 | 92,78 | 93,51 | 94,2 | 94,85 | 95,46 | 96,03 | 96,56 | 97,05 | 97,5 | 97,56 | 97,91 | 98,28 | 98,6 | 98,89 | 99,14 | 99,35 | 99,52 | 99,64 | 99,73 | 99,78 | 99,78 | 99,78 | 99,75 | 99,68 | 99,56 | 99,52 |
| 44,7 | 88,15 | 89,09 | 90 | 90,86 | 91,68 | 91,79 | 92,46 | 93,21 | 93,91 | 94,57 | 95,19 | 95,77 | 96,31 | 96,81 | 97,27 | 97,69 | 97,75 | 98,07 | 98,41 | 98,71 | 98,97 | 99,19 | 99,37 | 99,5 | 99,6 | 99,66 | 99,68 | 99,68 | 99,65 | 99,59 | 99,49 | 99,34 | 99,3 |
| **45,0** | 88,24 | 89,18 | 90,07 | 90,93 | 91,75 | 91,86 | 92,53 | 93,27 | 93,96 | 94,62 | 95,24 | 95,82 | 96,35 | 96,85 | 97,3 | 97,72 | 97,78 | 98,1 | 98,43 | 98,73 | 98,98 | 99,2 | 99,37 | 99,5 | 99,6 | 99,65 | 99,66 | 99,66 | 99,64 | 99,57 | 99,46 | 99,31 | 99,27 |
| 46,7 | 88,76 | 89,68 | 90,55 | 91,38 | 92,18 | 92,28 | 92,93 | 93,64 | 94,31 | 94,94 | 95,54 | 96,09 | 96,6 | 97,07 | 97,5 | 97,89 | 97,94 | 98,24 | 98,55 | 98,82 | 99,05 | 99,24 | 99,39 | 99,5 | 99,56 | 99,59 | 99,58 | 99,58 | 99,53 | 99,44 | 99,3 | 99,13 | 99,07 |
| 48,7 | 89,38 | 90,26 | 91,11 | 91,91 | 92,67 | 92,78 | 93,4 | 94,08 | 94,72 | 95,32 | 95,89 | 96,41 | 96,89 | 97,33 | 97,73 | 98,09 | 98,14 | 98,41 | 98,69 | 98,93 | 99,13 | 99,29 | 99,41 | 99,49 | 99,53 | 99,53 | 99,49 | 99,48 | 99,41 | 99,28 | 99,12 | 98,92 | 98,85 |
| 50,7 | 90 | 90,85 | 91,66 | 92,44 | 93,17 | 93,27 | 93,87 | 94,52 | 95,13 | 95,71 | 96,24 | 96,73 | 97,18 | 97,6 | 97,97 | 98,3 | 98,34 | 98,59 | 98,84 | 99,05 | 99,22 | 99,35 | 99,44 | 99,49 | 99,5 | 99,47 | 99,4 | 99,38 | 99,29 | 99,14 | 98,94 | 98,71 | 98,64 |
| 52,7 | 90,62 | 91,44 | 92,23 | 92,97 | 93,68 | 93,77 | 94,34 | 94,97 | 95,55 | 96,09 | 96,6 | 97,06 | 97,48 | 97,86 | 98,21 | 98,51 | 98,55 | 98,77 | 98,99 | 99,17 | 99,31 | 99,41 | 99,47 | 99,49 | 99,47 | 99,41 | 99,31 | 99,3 | 99,17 | 98,99 | 98,77 | 98,51 | 98,43 |
| 54,7 | 91,24 | 92,04 | 92,8 | 93,51 | 94,19 | 94,28 | 94,82 | 95,41 | 95,97 | 96,48 | 96,96 | 97,39 | 97,78 | 98,14 | 98,45 | 98,72 | 98,76 | 98,95 | 99,14 | 99,3 | 99,41 | 99,48 | 99,51 | 99,5 | 99,45 | 99,36 | 99,23 | 99,21 | 99,06 | 98,85 | 98,6 | 98,31 | 98,22 |
| 56,7 | 91,87 | 92,64 | 93,37 | 94,05 | 94,7 | 94,78 | 95,3 | 95,87 | 96,39 | 96,88 | 97,32 | 97,72 | 98,09 | 98,41 | 98,69 | 98,94 | 98,97 | 99,14 | 99,3 | 99,42 | 99,51 | 99,55 | 99,55 | 99,51 | 99,43 | 99,31 | 99,15 | 99,13 | 98,95 | 98,71 | 98,43 | 98,11 | 98,01 |
| 58,7 | 92,51 | 93,24 | 93,94 | 94,6 | 95,21 | 95,3 | 95,79 | 96,32 | 96,82 | 97,27 | 97,69 | 98,06 | 98,4 | 98,69 | 98,94 | 99,16 | 99,18 | 99,33 | 99,46 | 99,56 | 99,61 | 99,62 | 99,59 | 99,52 | 99,42 | 99,27 | 99,08 | 99,05 | 98,85 | 98,58 | 98,27 | 97,92 | 97,81 |
| 60,7 | 93,15 | 93,85 | 94,52 | 95,15 | 95,73 | 95,81 | 96,28 | 96,78 | 97,25 | 97,68 | 98,06 | 98,41 | 98,71 | 98,97 | 99,2 | 99,38 | 99,4 | 99,53 | 99,63 | 99,69 | 99,72 | 99,7 | 99,64 | 99,54 | 99,4 | 99,23 | 99,01 | 98,97 | 98,75 | 98,45 | 98,11 | 97,73 | 97,62 |
| 62,7 | 93,79 | 94,46 | 95,1 | 95,7 | 96,26 | 96,33 | 96,77 | 97,25 | 97,68 | 98,08 | 98,44 | 98,75 | 99,03 | 99,26 | 99,46 | 99,61 | 99,63 | 99,72 | 99,8 | 99,83 | 99,83 | 99,78 | 99,69 | 99,56 | 99,4 | 99,19 | 98,94 | 98,9 | 98,65 | 98,32 | 97,95 | 97,55 | 97,42 |
| 64,7 | 94,43 | 95,08 | 95,69 | 96,25 | 96,78 | 96,85 | 97,27 | 97,72 | 98,12 | 98,49 | 98,82 | 99,1 | 99,35 | 99,55 | 99,72 | 99,84 | 99,86 | 99,93 | 99,97 | 99,98 | 99,94 | 99,86 | 99,75 | 99,59 | 99,39 | 99,16 | 98,88 | 98,84 | 98,56 | 98,2 | 97,8 | 97,36 | 97,23 |
| **65,0** | 94,52 | 95,17 | 95,77 | 96,33 | 96,86 | 96,93 | 97,34 | 97,78 | 98,18 | 98,55 | 98,87 | 99,15 | 99,39 | 99,59 | 99,75 | 99,88 | 99,89 | 99,96 | 100 | 100 | 99,96 | 99,88 | 99,75 | 99,59 | 99,39 | 99,15 | 98,87 | 98,83 | 98,55 | 98,18 | 97,78 | 97,34 | 97,21 |
| 66,7 | 95,08 | 95,7 | 96,28 | 96,81 | 97,31 | 97,38 | 97,77 | 98,19 | 98,56 | 98,9 | 99,2 | 99,45 | 99,67 | 99,85 | 99,98 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 99,95 | 99,81 | 99,62 | 99,39 | 99,13 | 98,82 | 98,77 | 98,47 | 98,08 | 97,66 | 97,19 | 97,05 |
| 68,7 | 95,73 | 96,32 | 96,87 | 97,38 | 97,85 | 97,91 | 98,28 | 98,66 | 99,01 | 99,32 | 99,59 | 99,81 | 100 | 100,1 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,3 | 100,2 | 100 | 99,87 | 99,65 | 99,4 | 99,1 | 98,76 | 98,71 | 98,39 | 97,97 | 97,51 | 97,01 | 96,87 |
| 70,7 | 96,39 | 96,95 | 97,47 | 97,95 | 98,39 | 98,44 | 98,78 | 99,14 | 99,46 | 99,74 | 99,98 | 100,2 | 100,3 | 100,4 | 100,5 | 100,6 | 100,6 | 100,6 | 100,5 | 100,4 | 100,3 | 100,1 | 99,93 | 99,69 | 99,4 | 99,08 | 98,71 | 98,66 | 98,3 | 97,86 | 97,37 | 96,84 | 96,69 |
| 72,7 | 97,05 | 97,58 | 98,07 | 98,52 | 98,93 | 98,98 | 99,3 | 99,63 | 99,91 | 100,2 | 100,4 | 100,5 | 100,7 | 100,8 | 100,8 | 100,8 | 100,8 | 100,8 | 100,7 | 100,6 | 100,4 | 100,2 | 100 | 99,73 | 99,41 | 99,06 | 98,66 | 98,6 | 98,23 | 97,75 | 97,23 | 96,68 | 96,51 |
| + **73,3** | 97,23 | 97,76 | 98,24 | 98,68 | 99,08 | 99,13 | 99,44 | 99,76 | 100 | 100,3 | 100,5 | 100,6 | 100,8 | 100,8 | 100,9 | 100,9 | 100,9 | 100,8 | 100,8 | 100,6 | 100,5 | 100,3 | 100 | 99,74 | 99,42 | 99,05 | 98,65 | 98,59 | 98,21 | 97,72 | 97,2 | 96,63 | 96,47 |

LEYENDA
80-85
85-90
90-95
95-99
99-100
>100

***Figura 5.9.*** *Gráfica d contornos hecha con el modelo polinómico obtenido con el método Simplex.*

La optimización de este problema, consiste en encontrar las combinaciones de los factores que nos proporcionan una mayor conversión a metilester. Como vemos en las gráficas de contorno, hay infinitas combinaciones de los factores que nos pueden proporcionar una conversión del 100%. Por lo tanto, si solo tenemos en cuenta estos factores, cualquiera de esas combinaciones es óptima. Sin embargo, a la hora de escoger el punto óptimo del sistema, se deben tener en cuenta más factores, como por ejemplo el gasto económico. Por lo tanto, debemos optimizar el sistema de una manera eficiente, es decir, debemos conseguir una conversión del 100% con el mínimo gasto. Para conseguir esto, deberemos estudiar cuales son los gastos económicos asociados a la temperatura y la concentración de catalizador. En nuestro estudio, dado que las concentraciones que se utilizan de NaOH son muy pequeñas, si suponemos que el hecho de incrementar la concentración dentro del rango estudiado no nos supone un incremento del gasto, los únicos gastos variables asociados a este experimento son los de la temperatura. Por lo tanto, lo que más nos conviene es trabajar a una temperatura de 25ºC, que es la temperatura ambiente de la habitación, ya que trabajar a temperaturas más bajas o más altas supondría un coste de refrigeración o de calentamiento del reactor.

Si partimos de esta suposición, observando la superficie de respuestas, vemos que para temperaturas bajas la conversión aumenta continuamente con la concentración del catalizador sin crear ningún máximo relativo. Por lo tanto, si fijamos la temperatura a 25ºC, es decir a $x_1=1$, podemos aplicar el método *simplex* para encontrar cual es la mínima concentración necesaria para obtener una conversión del 100%. Utilizando el *SOLVER* nuevamente para encontrar la combinación óptima de los factores que nos proporciona la conversión del 100% obtenemos los siguientes resultados.

- Utilizando el modelo obtenido por regresión múltiple:

$$T = 25\ ^{\circ}C$$
$$C = 1.384\ \%$$

- Utilizando el modelo obtenido con el método *simplex*:

$$T = 25\ ^{\circ}C$$
$$C = 1.370\ \%$$

Como vemos nuevamente la solución encontrada con cada uno de los modelos es muy parecida. La concentración encontrada con el modelo obtenido con el método *simplex* es ligeramente más pequeña, pero solo varía en un 0.014%.

### 5.5.1. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el sistema que define la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel desde diversos puntos de vista. Para empezar, se ha estudiado el efecto que tienen varios catalizadores sobre el rendimiento de la reacción. Después de realizar pruebas con un total de doce catalizadores diferentes, el que nos ha dado mejores resultados es el hidróxido de sodio (NaOH), con el cual la conversión del triglicérido ha sido completa. El resultado obtenido con los otros catalizadores ha sido mucho peor. El único aparte del NaOH que nos ha proporcionado una conversión significante ha sido el óxido de magnesio (MgO), aunque solo ha llegado a un 11%, un rendimiento diez veces menor que con NaOH. Por lo tanto, el NaOH es el catalizador que se ha elegido para llevar a cabo el diseño factorial.

A continuación se ha llevado a cabo un diseño factorial $2^2$ para estudiar el efecto de la temperatura y la concentración del catalizador sobre el rendimiento de la reacción y para la posterior optimización utilizando la metodología de superficie de respuestas. Una vez realizado dicho diseño y hechos los cálculos de los efectos, hemos visto que tanto el efecto de la temperatura como el de la concentración de catalizador son positivos, siendo mucho mayor el del catalizador. Por otro lado, hemos visto que también existe un efecto de interacción entre los dos factores, y que este es negativo. Esto nos indica que el efecto de cada uno de los factores es mucho mayor cuando el otro factor toma valores pequeños. Con esta información podemos deducir que trabajando a altas temperaturas y a concentraciones altas de catalizador, se reduce significativamente la conversión de los reactivos a metilester, y por lo tanto, estas combinaciones de los factores deben ser evitadas. Este efecto negativo, es probablemente consecuencia de la presencia de reacciones secundarias cuando trabajamos con valores altos de los dos factores.

Una vez analizados los resultados del diseño factorial realizado, hemos visto que el sistema no se comporta linealmente y hemos aplicado un modelo de superficie de respuestas de segundo orden. Este modelo lo hemos ajustado a nuestro sistema de dos maneras diferentes, calculando los parámetros del mismo con dos metodologías distintas. Por un lado hemos hecho el cálculo de los parámetros por regresión múltiple y por otro lado usando el método simplex de optimización lineal, utilizando el complemento *SOLVER* del *EXCEL*. Observando las superficies de respuestas proporcionadas por estos dos modelos, vemos que los dos modelos obtenidos son muy parecidos, y muestran prácticamente el mismo comportamiento del sistema. Para estudiar sus diferencias, comparamos las respuestas obtenidas con cada uno en los puntos en los que conocemos la respuesta experimental. En cinco de estos nueve puntos, el cálculo hecho con el modelo obtenido con el *SOLVER*, se aproxima más a la respuesta experimental, mientras que en los otros cuatro puntos, el modelo obtenido por regresión múltiple es el que nos ofrece una mejor respuesta. Además, comparando los errores relativos cometidos por cada modelo respeto a la respuesta experimental, vemos que el error más grande cometido por el modelo obtenido con el método *simplex* es del 1.37% mientras que el mayor error cometido con el modelo obtenido por regresión múltiple es mayor, concretamente del 1.67%. Por otro lado, el promedio de todos los errores cometidos por el modelo obtenido por regresión múltiple es menor que el del modelo obtenido con el *SOLVER*, (0.88%

frente a 0.94%). Con la información de la que disponemos, es muy difícil decir cuál de los dos modelos define de mejor manera el sistema, para ello se deberían realizar nuevos experimentos en los puntos en los que se observan pequeñas diferencias de comportamiento entre ellos dos.

Para concluir el estudio, volvemos a las superficies de respuestas para optimizar la conversión de la reacción. El objetivo final de este estudio, es saber cuáles son las combinaciones óptimas de los factores que nos permiten alcanzar una conversión máxima del triglicérido a metilester. Para ello, realizamos las gráficas de contorno para ver de manera más precisa como varía la conversión ante variaciones de los factores en una serie de puntos. Observando estas gráficas, vemos de nuevo el comportamiento descrito por la superficie de respuestas. Hay dos zonas del rango estudiado donde la conversión es máxima. Por un lado, cuando trabajamos a altas temperaturas, inicialmente la conversión aumenta con un incremento en la concentración de NaOH alcanzando un máximo a concentraciones intermedias, llegando a una conversión del 100%, pero cuando seguimos incrementando la concentración, la conversión disminuye. Por otro lado, trabajando a temperaturas bajas, el rendimiento de la reacción aumenta continuamente con un incremento de la concentración del catalizador, alcanzando una conversión máxima a concentraciones de aproximadamente 1.35% en masa.

La optimización de este problema, consiste en encontrar las combinaciones de los factores que nos proporcionan una mayor conversión a metilester. Pero como hemos visto, hay un número infinito de combinaciones que nos proporcionaría una conversión del 100%. Si solo tuviéramos en cuenta estos dos factores a la hora de optimizar el problema, cualquiera de estas combinaciones sería óptima. Pero a la hora de optimizar un sistema hay mas factores a tener en cuenta, uno muy importante es el gasto económico. Suponiendo que el gasto asociado al catalizador es constante, ya que se usan cantidades muy pequeñas, hemos optimizado el problema fijando la temperatura a 25ºC, que es la temperatura ambiente y hemos encontrado que las concentraciones óptimas a esta temperatura son de 1.384 y 1.370% según el modelo obtenido por regresión múltiple y el modelo obtenido por el método *simplex* respectivamente. Esta solución es adecuada para nuestro estudio, pero si decidimos llevar a cabo esta reacción a nivel industrial, entonces si que deberíamos tener en cuenta los gastos asociados al catalizador ya que se trataría de cantidades mucho más grandes.

# CAPÍTULO 6: EVALUACIÓN ECONÓMICA

En este capítulo vamos a realizar la evaluación económica de cada uno de los estudios explicados en los capítulos 4 y 5. Vamos a realizar cada uno de ellos por separado, ya que consideramos que cada uno se realiza de forma completamente independiente del otro.

Debido a que este proyecto está centrado en los que es la realización del diseño experimental y la optimización del mismo, el estudio económico estará centrado en el diseño de los experimentos. Por lo tanto, no se tendrán en cuenta los estudios previos realizados para la selección de los reactivos o de los catalizadores. Supondremos que estos se han realizado de forma independiente.

## 6.1. Estudio del uso de las aminas para la eliminación de cobre en soluciones de cianuración

En este apartado estudiaremos el gasto económico relacionado con la realización del estudio explicado en el capítulo 4. Vamos a tener en cuenta varios factores: Los productos químicos utilizados en las reacciones, el material y el equipo utilizado, la energía consumida y los gastos asociados al personal contratado.

### *6.1.1. Coste del material de laboratorio*

A lo largo de todo este estudio hemos utilizado el siguiente material de laboratorio:

***Tabla 6.1.*** *Coste de los materiales utilizados.*

| Descripción | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|---|---|---|---|
| Matraz aforado 100 ml | 4 | 11,40 | 45,60 |
| Pipeta 10 ml | 1 | 4,30 | 4,30 |
| Bureta 20 ml | 2 | 20,50 | 41,00 |
| Vaso de precipitados 100 ml | 2 | 6,25 | 12,50 |
| Tubos de ensayo | 4 | 1,75 | 7,00 |
| Soporte | 2 | 8,00 | 16,00 |
| Nueces | 2 | 5,95 | 11,90 |
| Pinzas | 2 | 17,10 | 34,20 |
| Micropipeta | 1 | 110,00 | 110,00 |
| Puntas micropipeta (bolsa) | 1 | 5,50 | 5,50 |
| Eppendorf (bolsa) | 1 | 11,70 | 11,70 |
| Pesa substancias | 2 | 2,00 | 4,00 |
| Papel de filtrado lento (caja) | 2 | 3,65 | 7,30 |
| Cuentagotas | 2 | 5,61 | 11,22 |
| | | **Total** | **316,22 €** |

### *6.1.2. Coste de los productos químicos:*

En cuanto a los reactivos utilizados, debemos tener en cuenta que estos se venden en lotes, y por lo tanto debemos calcular el gasto con el precio de los lotes, y no con la cantidad exacta que hemos utilizado de cada uno.

***Tabla 6.2.*** *Coste de los productos químicos utilizados.*

| Descripción | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|---|---|---|---|
| Cobre (250 g) (Sigma-Aldrich) | 1 | 31,1 | 31,1 |
| Cianuro (500 ml - 1 g/L) (Panreac) | 7 | 47,94 | 335,58 |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (100 g) (Sigma-Aldrich) | 1 | 27,6 | 27,6 |
| NaCN (250 g) (Panreac) | 1 | 24,73 | 24,73 |
| CaO (500 g) (Panreac) | 1 | 23,34 | 23,34 |
| $H_2S$ (1 L - 0,5 M) (Panreac) | 1 | 22,11 | 22,11 |
| | | **Total** | **464,46 €** |

### 6.1.3. Coste de amortización:

En el estudio, se han utilizado diversos aparatos electrónicos: el agitador magnético, la balanza de precisión, el reactor y el espectrofotómetro.

A la hora de calcular el gasto económico del estudio no debemos tener en cuenta el precio de cada uno de estos aparatos, ya que se supone que ya se dispone de ellos en el laboratorio, y de no ser así, aunque se compraran para realizar el estudio en cuestión, no deberíamos contar todo el precio como gasto del estudio, ya que en el futuro se seguirían utilizando. El gasto del estudio asociado a los aparatos, debe realizarse calculando los gastos de amortización de los mismos. En la tabla a continuación se muestran los costes de adquisición de los aparatos utilizados.

***Tabla 6.3.*** *Precio de los aparatos utilizados.*

| Descripción | Precio |
|---|---|
| Agitador magnético | 329,00 |
| Balanza de precisión | 230,00 |
| Reactor (1 L) | 4.258,00 |
| Espectrofotómetro | 14.000,00 |
| **Total** | **18.817,00 €** |

Para calcular el coste de amortización utilizamos la siguiente expresión:

$$Coste\ \ de\ \ amortizaci\acute{o}n\ =\ \frac{Valor\ \ adquicisi\acute{o}n}{Vida\ \ \acute{u}til}\ \times\ n^{o}\ \ de\ \ horas\ \ utilizado \qquad (6.1)$$

En cuanto a la vida útil, hemos supuesto que son unos 8 años para cada aparato, que es igual a 70.080 horas.

Para el reactor, suponemos que cada reacción realizada dura unas 6 horas, y sabemos que se realizan un total de 12 reacciones. Por lo tanto el reactor se utiliza durante 72 horas.

***Tabla 6.4.*** *Coste de amortización.*

| Descripción | Precio | Vida útil (h) | nº horas utilizado | Precio de amortización |
|---|---|---|---|---|
| Agitador magnético | 329,00 | 70.080 | 10 | 0,05 € |
| Balanza | 230,00 | 70.080 | 10 | 0,03 € |
| Reactor | 4.258,00 | 70.080 | 72 | 4,37 € |
| Espectrofotómetro | 14.000,00 | 70.080 | 50 | 9,99 € |
| | | | **Total** | **14,43 €** |

### 6.1.4. Coste de la energía eléctrica

Para calcular la energía consumida por los aparatos debemos tener en cuenta la potencia de los mismos y el número de horas que los hemos utilizado.

***Tabla 6.5.*** *Consumo energético.*

| Descripción | nº horas utilizado | Potencia (kW) | kW · h |
|---|---|---|---|
| Agitador magnético | 10 | 0,6400 | 6,4 |
| Reactor | 72 | 2,0000 | 144 |
| Espectrofotómetro | 50 | 1,4000 | 70 |
| | **Total** | **4,04 kW** | **220,40 kW·h** |

Teniendo en cuenta que la potencia total del conjunto de nuestros aparatos es de 4.04 kW, el consumo generado por ellos es de 220.40 kWh, y que el proyecto tiene una previsión de duración de 60 días, en la tabla 6.6 se muestran los cálculos referentes al gasto de energía eléctrica.

***Tabla 6.6.*** *Coste de la energía eléctrica.*

| Concepto | Cálculo | | Importe (€) |
|---|---|---|---|
| Consumo | 220,40 kWh x 0,142349 €/kWh | | 31,37 |
| Potencia | 4,04 kW x 60 x 0,056375 €/kW i día | | 13,67 |
| | | **Subtotal** | **45,04** |
| Impuesto electricidad | 45,04 € x 1,05113 x 4,864 % | | 2,3 |
| Base imponible | | | 47,34 |
| IVA | 18 % sobre 47,34 | | 8,52 |
| | | **Total** | **55,86 €** |

### 6.1.5. Coste del personal

Como hemos mencionado anteriormente, en este proyecto se ha previsto con una duración de 60 días de trabajo.

El personal asignado al proyecto es un ingeniero técnico con un sueldo mínimo anual bruto de 18.000 €, y que trabaja 7 horas al día, lo que hace un total de 420 horas de trabajo.

El coste asociado al personal se calcula con la siguiente fórmula:

$$Coste\ \ del\ \ personal\ =\ RRHH\ (h/persona)\times\frac{SBA+SS\left(\frac{€}{año/persona}\right)}{horas\ trabajadas\ al\ año} \qquad (6.2)$$

Donde:

RH = Recursos humanos asignados al proyecto (horas).

SBA = Sueldo bruto anual.

SS = Cuota de la empresa a la seguridad social (32%).

Si tenemos en cuenta que hay 220 días laborables al año, y se trabajan 7 horas al día, esto suma un total de 1.540 horas trabajadas al año.

$$Coste\ \ del\ \ personal\ =420\times\frac{18.000+5.760\left(\frac{€}{año/persona}\right)}{1.540}=6.480\ €$$

Entonces, el coste del personal es de **6.480 €.**

### 6.1.6. Coste total del proyecto

Sumando los diferentes costes generados en la realización del proyecto, se obtiene el coste total.

***Tabla 6.7.*** *Coste total del proyecto.*

| **Categoría** | **Coste (€)** |
|---|---|
| Material | 316,22 |
| Productos químicos | 464,46 |
| Amortización | 14,43 |
| Consumo energético | 55,86 |
| RRHH | 6.480,00 |
| **Coste total** | **7.330,97 €** |

## 6.2. Estudio y optimización del proceso de obtención del biodiesel

En este apartado vamos a realizar la evaluación económica sobre el estudio explicado en el capítulo 5. Vamos a realizarlo de la misma manera que en apartado anterior.

### *6.2.1. Coste del material de laboratorio*

A lo largo de todo este estudio hemos utilizado el siguiente material de laboratorio:

***Tabla 6.8.*** *Coste de los materiales utilizados.*

| Descripción | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|---|---|---|---|
| Varita de vidrio | 1 | 10,2 | 10,20 |
| Matraz aforado 1000 ml | 2 | 63,85 | 127,70 |
| Vaso de precipitados 1000 ml | 2 | 6,25 | 12,5 |
| Pipeta 20 ml | 1 | 5,6 | 5,6 |
| Pesa substancias | 1 | 2,00 | 2 |
| Cuentagotas | 2 | 5,61 | 11,22 |
| | | **Total** | **169,22 €** |

### *6.2.2. Coste de los productos químicos:*

En cuanto a los reactivos utilizados, debemos tener en cuenta que estos se venden en lotes, y por lo tanto debemos calcular el gasto con el precio de los lotes, y no con la cantidad exacta que hemos utilizado de cada uno.

***Tabla 6.9.*** *Coste de los productos químicos utilizados.*

| Descripción | Cantidad | Precio unitario | Precio total |
|---|---|---|---|
| Aceite de girasol (1 L) | 5 | 1,79 | 8,95 |
| Metanol (2,5 L) | 5 | 49,63 | 248,15 |
| NaOH (1 mol) | 1 | 22,11 | 22,11 |
| | | **Total** | **279,21 €** |

### *6.2.3. Coste de amortización:*

En el estudio, se han utilizado diversos aparatos electrónicos: el agitador magnético, la balanza de precisión y el reactor.

A la hora de calcular el gasto económico del estudio no debemos tener en cuenta el precio de cada uno de estos aparatos, ya que se supone que ya se dispone de ellos en el laboratorio, y de no ser así, aunque se compraran para realizar el estudio en cuestión, no deberíamos contar todo el precio como gasto del estudio, ya que en el futuro se seguirían utilizando. El gasto del estudio asociado a los aparatos, debe realizarse calculando los gastos de amortización de los mismos. En la tabla a continuación se muestran los costes de adquisición de los aparatos utilizados.

***Tabla 6.10.*** *Precio de los aparatos utilizados.*

| Descripción | Precio |
|---|---|
| Agitador magnético | 329,00 |
| Balanza de precisión | 230,00 |
| Reactor (1 L) | 4.258,00 |
| **Total** | **4.817,00 €** |

Para calcular el coste de amortización utilizamos la siguiente expresión de la *ecuación 6.1*.

En cuanto a la vida útil, de igual manera que en el estudio anterior, hemos supuesto que son unos 8 años para cada aparato, que es igual a 70.080 horas.

En este caso, las reacciones que se realizan en el los experimentos del diseño factorial, tienen una duración de solamente 4 minutos, y a lo largo del estudio se realizan un total de 12 reacciones. Por lo tanto, el tiempo que se utiliza el reactor

en este caso de poco menos de una hora. Al hacer el cálculo, para tener un pequeño margen, vamos a utilizar un tiempo de 2 horas.

***Tabla 6.11.*** *Coste de amortización.*

| Descripción | Precio | Vida útil (h) | nº horas utilizado | Precio de amortización |
|---|---|---|---|---|
| Agitador magnético | 329,00 | 70.080 | 10 | 0,05 € |
| Balanza | 230,00 | 70.080 | 10 | 0,03 € |
| Reactor | 4.258,00 | 70.080 | 2 | 0,14 € |
| | | | **Total** | **0,20 €** |

Al ser tan reducido el tiempo de utilización del reactor, esta vez el coste de amortización es prácticamente despreciable.

### *6.2.4. Coste de la energía eléctrica*

Para calcular la energía consumida por los aparatos debemos tener en cuenta la potencia de los mismos y el número de horas que los hemos utilizado.

***Tabla 6.12.*** *Consumo energético.*

| Descripción | nº horas utilizado | Potencia (kW) | kW · h |
|---|---|---|---|
| Agitador magnético | 10 | 0,6400 | 6,4 |
| Reactor | 2 | 2,0000 | 4 |
| | **Total** | **2,64 kW** | **10,40 kW·h** |

El hecho de que la utilización del reactor sea tan reducida también afectará en al coste del consumo energético, ya que la parte variable de este será muy baja.

En este caso, como el proyecto que estamos estudiando es ligeramente más complejo y más largo que el del capítulo 4, hemos previsto una duración de 90 días para poderlo realizar satisfactoriamente.

***Tabla 6.13*** *Coste de la energía eléctrica.*

| Concepto | Cálculo | | Importe (€) |
|---|---|---|---|
| Consumo | 10,40 kWh x 0,142349 €/kWh | | 1,48 |
| Potencia | 2,64 kW x 90 x 0,056375 €/kW i día | | 13,39 |
| | | **Subtotal** | **14,88** |
| Impuesto electricidad | 45,04 € x 1,05113 x 4,864 % | | 0,76 |
| Base imponible | | | 15,64 |
| IVA | 18 % sobre 15,64 | | 2,81 |
| | | **Total** | **18,45 €** |

### *6.2.5. Coste del personal*

Como hemos mencionado anteriormente, en este proyecto se ha previsto con una duración de 90 días de trabajo.

El personal asignado al proyecto es un ingeniero técnico con un sueldo mínimo anual bruto de 18.000 €, y que trabaja 7 horas al día, lo que hace un total de 630 horas de trabajo.

Calculamos el coste asociado al personal con la ecuación 6.2:

Si tenemos en cuenta que hay 220 días laborables al año, y se trabajan 7 horas al día, esto suma un total de 1.540 horas trabajadas al año.

$$Coste\ \ del\ \ personal\ = 630 \times \frac{18.000 + 5.760\left(\frac{€}{año/\ persona}\right)}{1.540} = 9.720\ €$$

Entonces, el coste del personal es de **9.720 €.**

### 6.2.6. Coste total del proyecto

Sumando los diferentes costes generados en la realización del proyecto, se obtiene el coste total.

***Tabla 6.14.*** *Coste total del proyecto.*

| **Categoría** | **Coste (€)** |
|---|---|
| Material | 169,22 |
| Productos químicos | 279,21 |
| Coste amortización | 0,20 |
| Consumo energético | 18,45 |
| RRHH | 9.720,00 |
| **Coste total** | **10.187,08 €** |

# CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA

# 7.1. Referencias bibliográficas

Burns R.E., Scarminio, I.S. Barros Neto. B. De. Statistical Design – Chemometrics. Amsterdam: Elsevier, 2006

Raymond H. Myers, Douglas C. Montgomery, Christine M. Anderson-Cook. Response surface methodology – process and product optimization using designed experiments. Hoboken - Wiley, cop.2009

Omero Alonso-González, Margarito Zertuche-Salas, Fabiola Nava-Alonso, Alejandro Uribe-Salas. Aplicación del diseño de experimentos factorial 2k en la evaluación del uso de aminas para la remoción de complejos cobre-cianuro de soluciones de cianuración. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (2): 821-826. Ramos Arizpe, Coahuila, México.

G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil. Universidad de Madrid (1998). Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. Elsevier. Industrial Crops and Products 8 (1998) 29–35

# 7.2. Bibliografía de Consulta

Khuri, André I., Cornell, John A. Response surfaces. Design and analyses. Textbooks and monographs. 81. Marcel Dekker, 1987. New York.

Robert O. Kuehl. The university of Arizona. Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. International Thomson (2001).

Montgomery, Douglas C. Diseño y analisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica, 1991.

Fangrui Ma., Milford A. Hanna. Department of Food Science and Technology, University of Nebraska, Lincoln, NE, USA. Biodiesel production. Industrial Agricultural Products Center, University of Nebraska, 211 L.W. Chase Hall, Lincoln, NE 68583-0730, USA

M. Canakci, J. Van Gerpen. American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, Michigan. Biodiesel production via acid catalyst. Transactions of the ASABE. VOL. 42(5): 1203-1210 . @1999.

Panreac. http:// www.panreac.com (Mayo 2012)

Sigma – Aldrich. http://www.sigmaaldrich.com (Mayo 2012)