

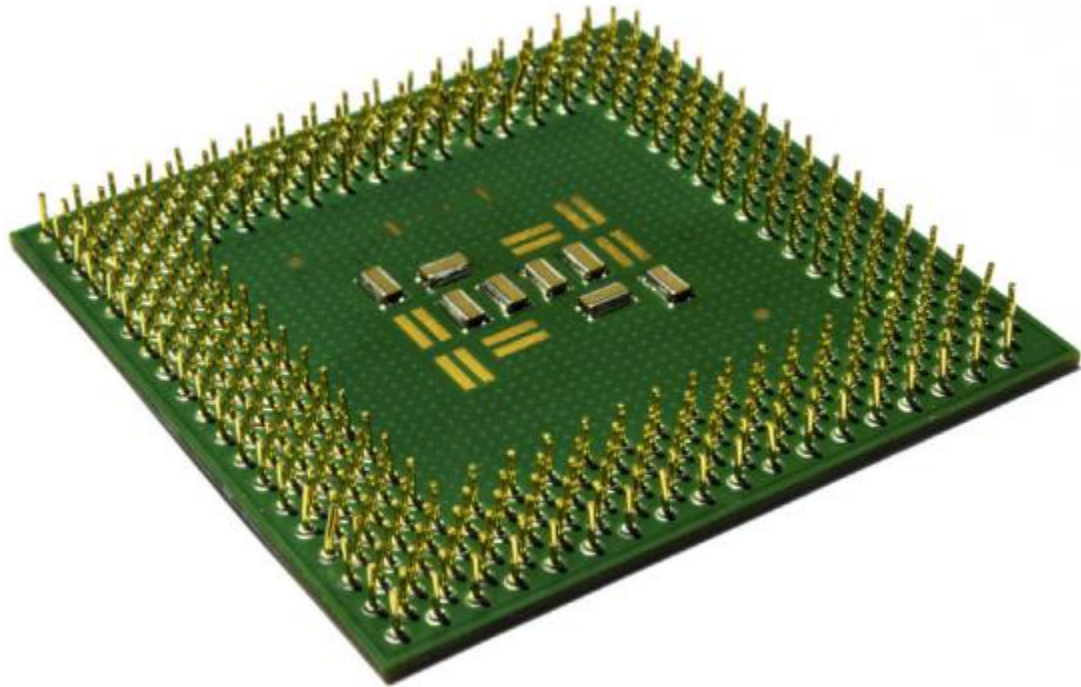
# Sesión IV

Diseños Box-Behnken y Diseños  
compuesto central

# Optimización de la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina residual



# Recuperación de oro a partir de residuos de equipos eléctricos y electrónicos usando persulfato de amonio



# Metodología de superficie de respuesta – Diseño Box-Behnken

# Optimización de la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina residual







Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/psep](http://www.elsevier.com/locate/psep)

IChemE

# Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology

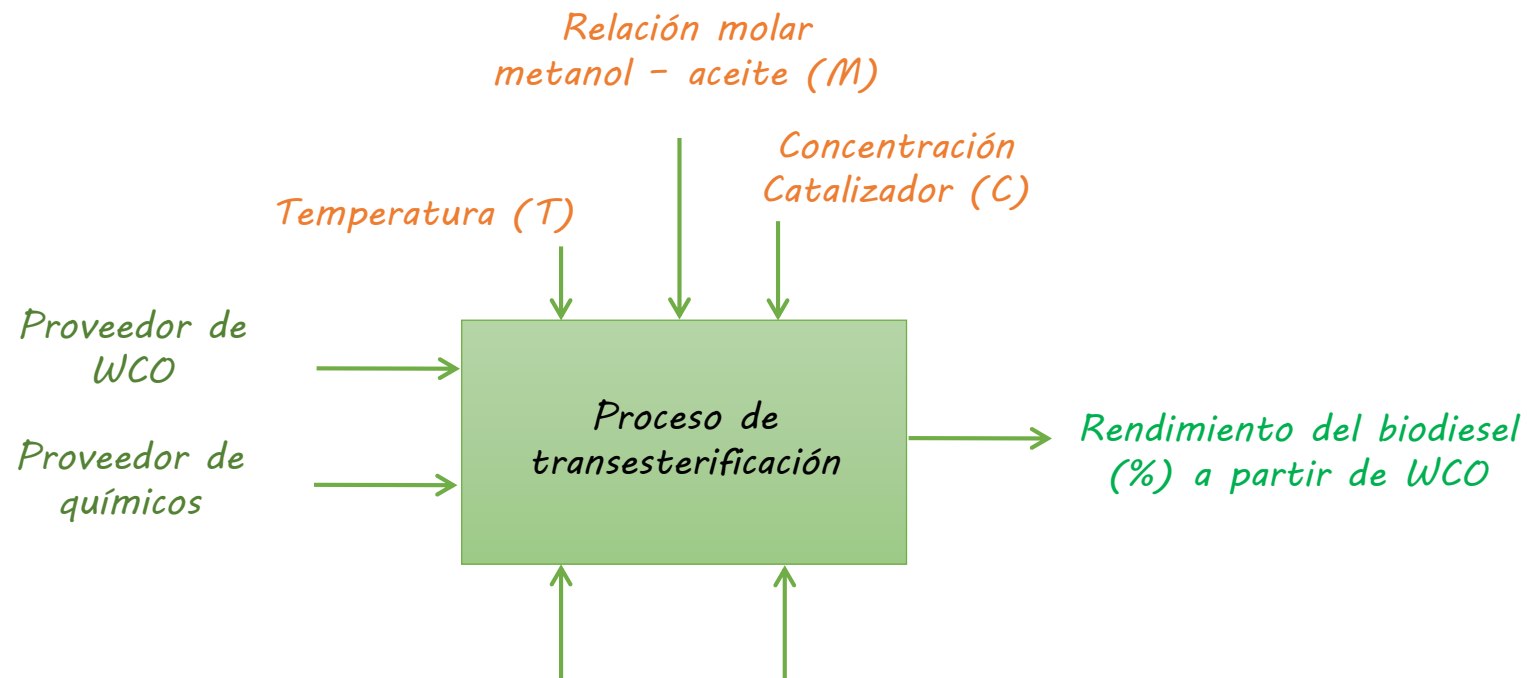


Hoda Hamze<sup>a</sup>, Mandana Akia<sup>a,b,\*</sup>, Farshad Yazdani<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran

<sup>b</sup> Biofuel Research Team (BRT), Nanocatalyst Group, ABRII, Karaj, Iran

**Objetivo:** Investigar los efectos de los parámetros de operación principales del proceso de transesterificación: relación molar metanol –aceite, concentración del catalizador y temperatura de reacción en el rendimiento del biodiesel producido a partir del aceite de cocina.



Unidad experimental: \_\_\_\_\_

# Modelos

Los modelos que se utilizan en la metodología de superficie de respuesta son básicamente polinomios. De esta manera, si se tienen k factores, el modelo de primer orden está dado por

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon$$

y el modelo de segundo orden es

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



# Técnica de optimización

La localización del candidato al punto óptimo (punto estacionario) se obtiene a través del **análisis canónico** que determina, de acuerdo a su signo, si el punto es un máximo, mínimo o punto de silla.

1. Si  $\lambda_i$  es positivo  $\forall i$ , el punto estacionario es un **mínimo**.
2. Si  $\lambda_i$  es negativo  $\forall i$ , el punto estacionario es un **máximo**.
3. Si hay ambos signos el punto estacionario es un **punto silla**.

# Pruebas

## Prueba 1: Bondad de ajuste

*$H_0$ : Modelo ajustado es una buena aproximación de la superficie respuesta en la región experimental*

*$H_a$ : Modelo ajustado **no** es una buena aproximación de la superficie respuesta en la región experimental*

## Prueba 2: Variabilidad explicada

$$H_0 : \beta_1 = \beta_2 = 0$$

$$H_a : \beta_1 \neq \beta_2 \neq 0$$

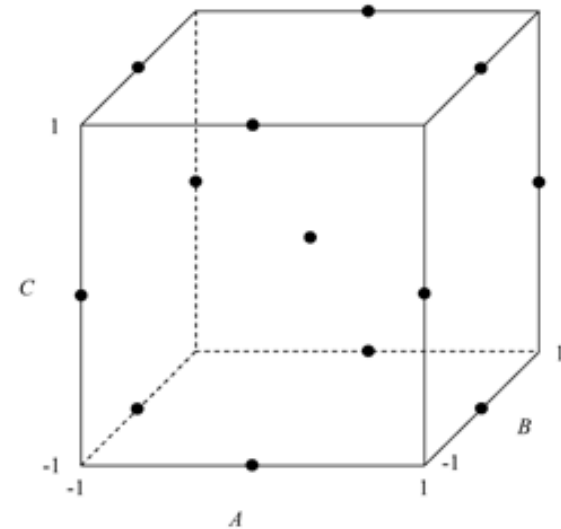
# Diseños Box-Behnken

Este diseño se aplica cuando se tienen tres o más factores y suelen ser eficientes en cuanto al número de corridas.

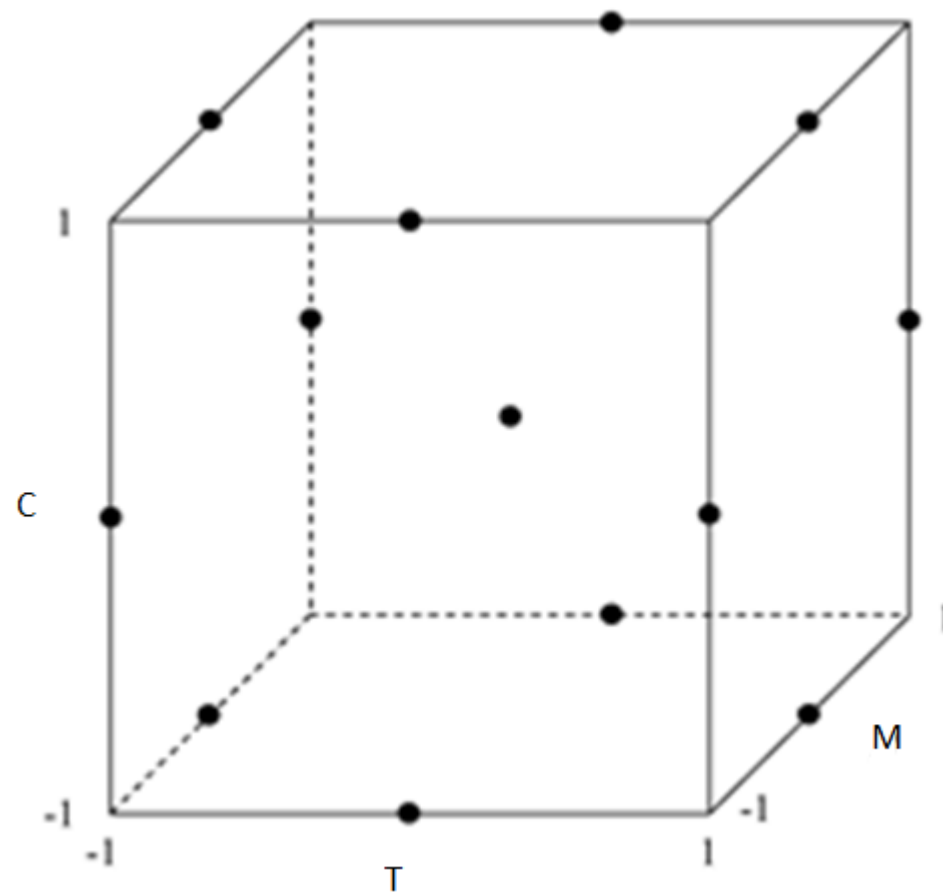
Es un diseño que se distingue porque no incluye como tratamientos los vértices de la región experimental.

Los puntos de este diseño se ubican en medio de las aristas del cubo centrado en el origen y **no incluye los tratamientos de los vértices** como  $(1,1,1)$  y el  $(-1,-1,-1)$  que en algunas situaciones experimentales resultan extremos y no se puede correr.

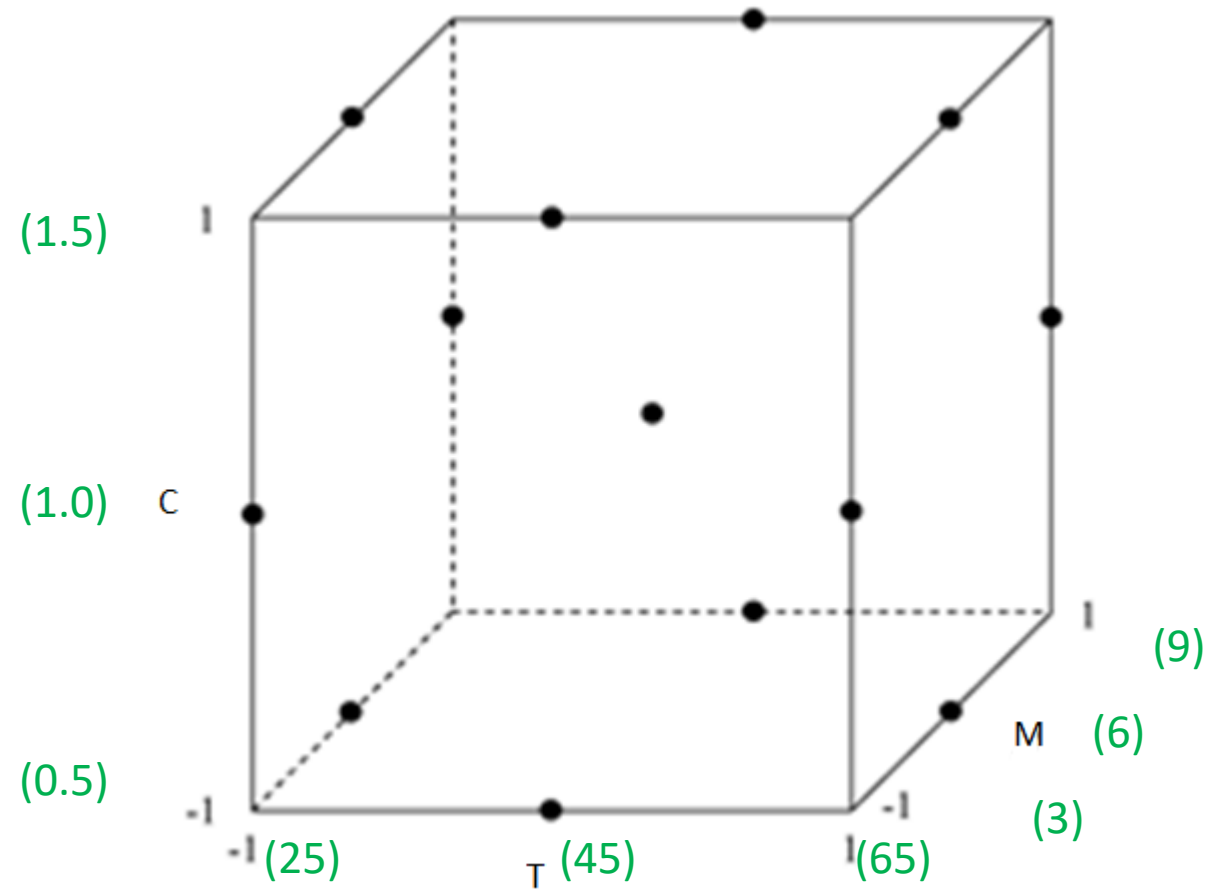
Run	Factors		
	A	B	C
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0



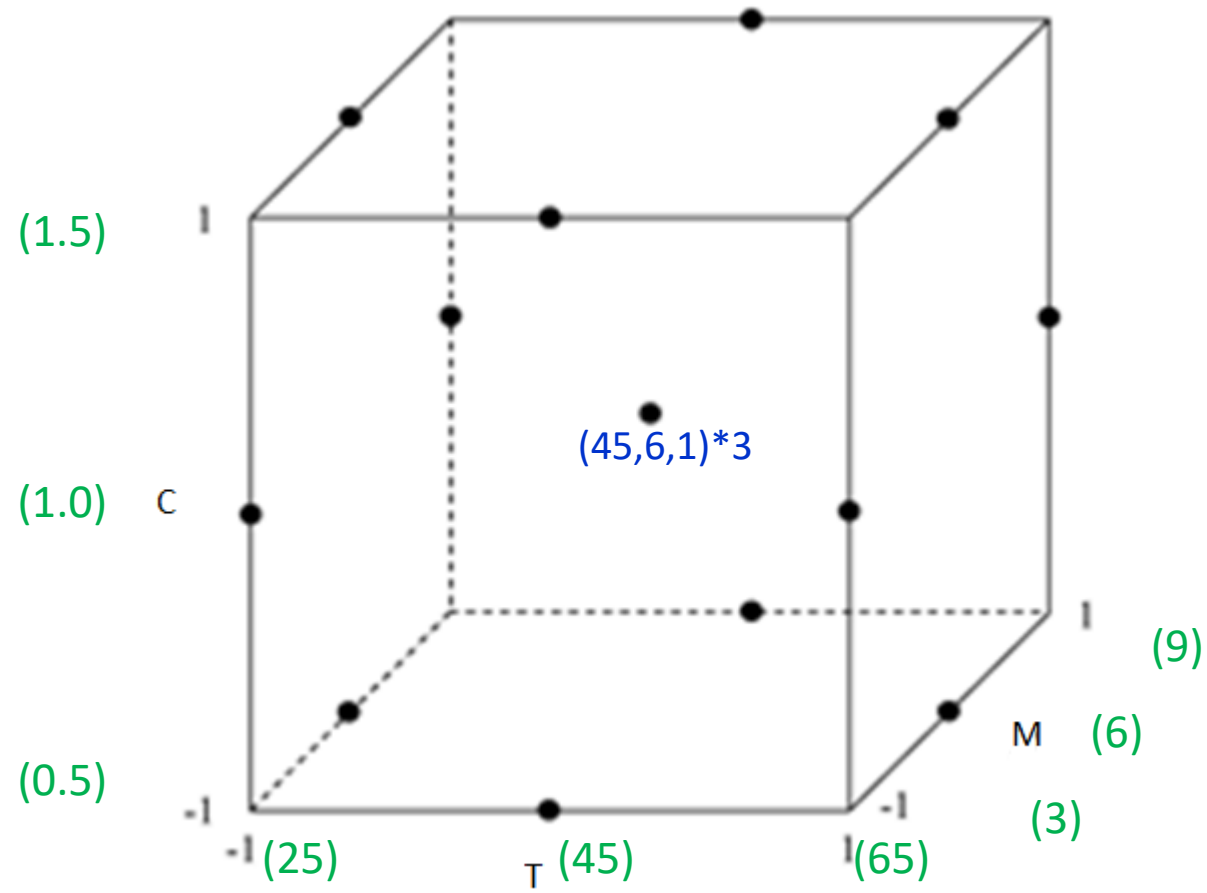
## Representación gráfica



# Representación gráfica

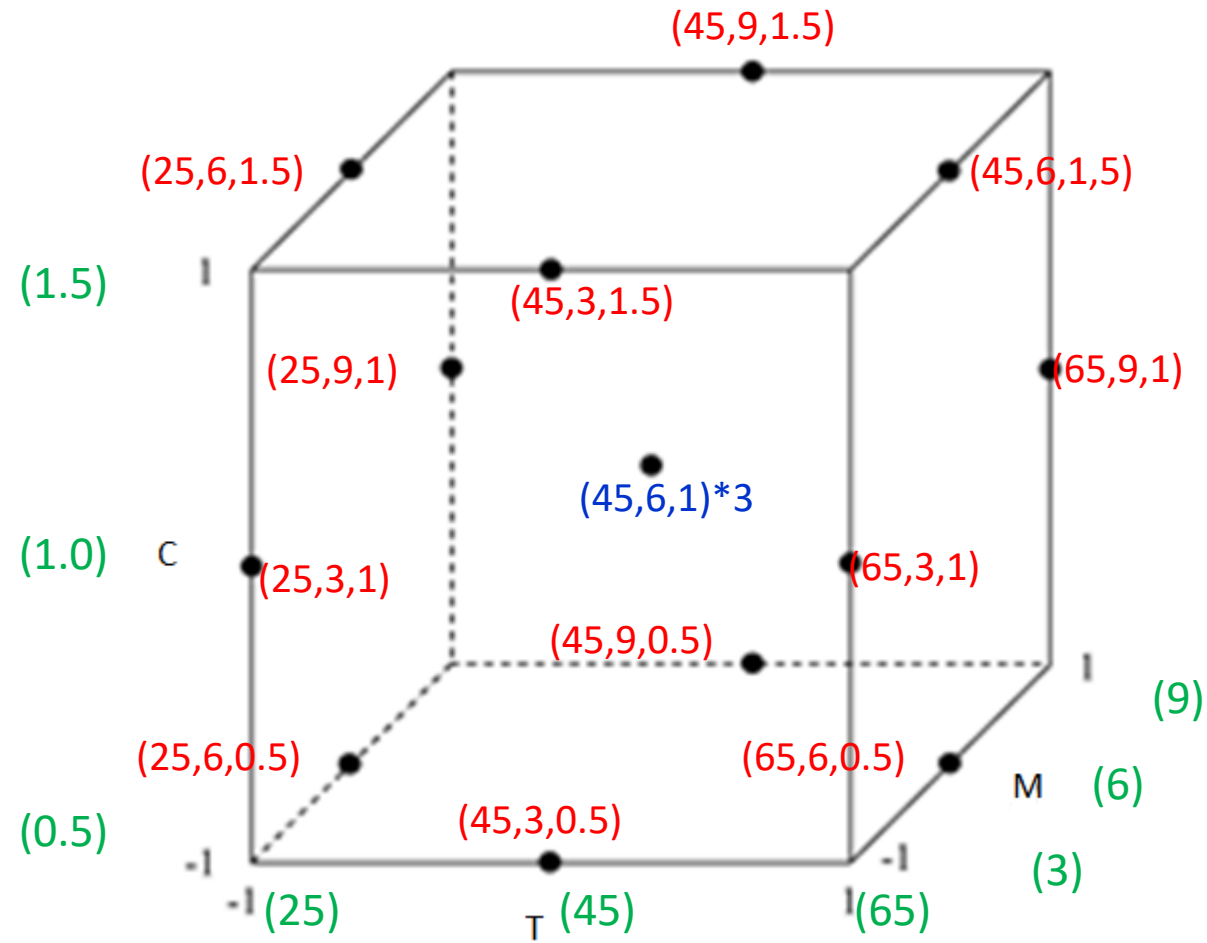


## Representación gráfica





# Representación gráfica



## Lectura de datos R

```
datos <- read.table(file="https://tinyurl.com/y87yfolv", header=T,  
                    sep="\t", dec=".")
```

## En R

```
require(rsm)
datos2 <- coded.data(datos, x1 ~ (T-45)/20, x2 ~ (M-6)/3, x3 ~ (C-1)/0.5)
datos2fo.rsm <- rsm(Y ~ FO(x1,x2,x3), data = datos2)
summary(datos2fo.rsm)
```



Modelo de primer orden

## En R

```
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  71.9553     4.9437 14.5550 1.564e-08 ***
x1           9.8225     6.7694  1.4510  0.17469
x2          -5.8513     6.7694 -0.8644  0.40584
x3          15.7113     6.7694  2.3209  0.04051 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.4283, Adjusted R-squared:  0.2723
F-statistic: 2.746 on 3 and 11 DF,  p-value: 0.09344
```

### Analysis of Variance Table

Response: Y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3)	3	3020.5	1006.83	2.7464	0.093440
Residuals	11	4032.6	366.60		
Lack of fit	9	4027.3	447.48	169.2862	0.005886
Pure error	2	5.3	2.64		



Coeficientes de la regresión



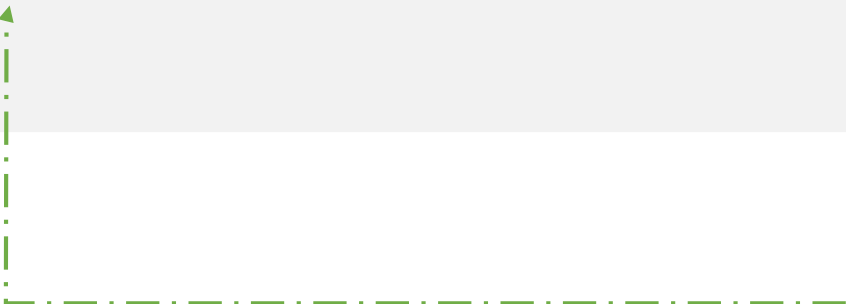
Prueba 2



Prueba 1

## En R

```
require(rsm)
datos2 <- coded.data(datos, x1 ~ (T-45)/20, x2 ~ (M-6)/3, x3 ~ (C-1)/0.5)
datos2so.rsm <- rsm(Y ~ SO(x1,x2,x3), data = datos2)
summary(datos2so.rsm)
```



Modelo de segundo  
orden

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	89.5667	3.1427	28.4999	9.963e-07 ***
x1	9.8225	1.9245	5.1039	0.0037577 **
x2	-5.8512	1.9245	-3.0404	0.0287377 *
x3	15.7113	1.9245	8.1638	0.0004482 ***
x1:x2	17.2950	2.7217	6.3546	0.0014257 **
x1:x3	-10.0300	2.7217	-3.6853	0.0142156 *
x2:x3	11.8325	2.7217	4.3475	0.0073763 **
x1^2	-4.9371	2.8328	-1.7428	0.1418259
x2^2	-20.5746	2.8328	-7.2630	0.0007733 ***
x3^2	-7.5096	2.8328	-2.6509	0.0453746 *

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.979, Adjusted R-squared: 0.9412  
 F-statistic: 25.89 on 9 and 5 DF, p-value: 0.00113

Analysis of Variance Table

Response: Y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3)	3	3020.50	1006.83	33.981	0.0009467
TWI(x1, x2, x3)	3	2158.90	719.63	24.288	0.0020793
PQ(x1, x2, x3)	3	1725.55	575.18	19.413	0.0034784
Residuals	5	148.15	29.63		
Lack of fit	3	142.86	47.62	18.015	0.0530471
Pure error	2	5.29	2.64		

Coeficientes de la regresión  
Niveles codificados

Porcentaje de variabilidad  
explicada por el modelo

Prueba 2

Prueba 1



```

Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 89.5667      3.1427 28.4999 9.963e-07 ***
x1           9.8225      1.9245  5.1039 0.0037577 **
x2          -5.8512      1.9245 -3.0404 0.0287377 *
x3          15.7113      1.9245  8.1638 0.0004482 ***
x1:x2        17.2950      2.7217  6.3546 0.0014257 **
x1:x3       -10.0300      2.7217 -3.6853 0.0142156 *
x2:x3        11.8325      2.7217  4.3475 0.0073763 **
x1^2         -4.9371      2.8328 -1.7428 0.1418259
x2^2        -20.5746      2.8328 -7.2630 0.0007733 ***
x3^2         -7.5096      2.8328 -2.6509 0.0453746 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```



Coeficientes de la regresión  
Niveles codificados

Un incremento en la concentración del catalizador acelera la velocidad de la reacción del proceso de transesterificación, ya que tiene un efecto positivo (signo positivo).

Multiple R-squared: 0.979, Adjusted R-squared: 0.9412  
F-statistic: 25.89 on 9 and 5 DF, p-value: 0.00113



Porcentaje de variabilidad  
explicada por el modelo

Analysis of Variance Table

Response: Y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x3)	3	3020.50	1006.83	33.981	0.0009467
TWI(x1, x2, x3)	3	2158.90	719.63	24.288	0.0020793
PQ(x1, x2, x3)	3	1725.55	575.18	19.413	0.0034784
Residuals	5	148.15	29.63		
Lack of fit	3	142.86	47.62	18.015	0.0530471
Pure error	2	5.29	2.64		



Prueba 2



Prueba 1

Stationary point of response

x1	x2	x3
3.1113556	1.1233082	-0.1467527

Stationary point in original units:

T	M	C
107.2271126	9.3699245	0.9266236

Eigenanalysis:

eigen() decomposition

\$values

[1] -0.1576629 -5.6171606 -27.2464264

\$vectors

	[,1]	[,2]	[,3]
x1	0.8822053	0.2381324	0.4062102
x2	0.2598733	0.4731629	-0.8417736
x3	-0.3926572	0.8481803	0.3555425



Punto estacionario

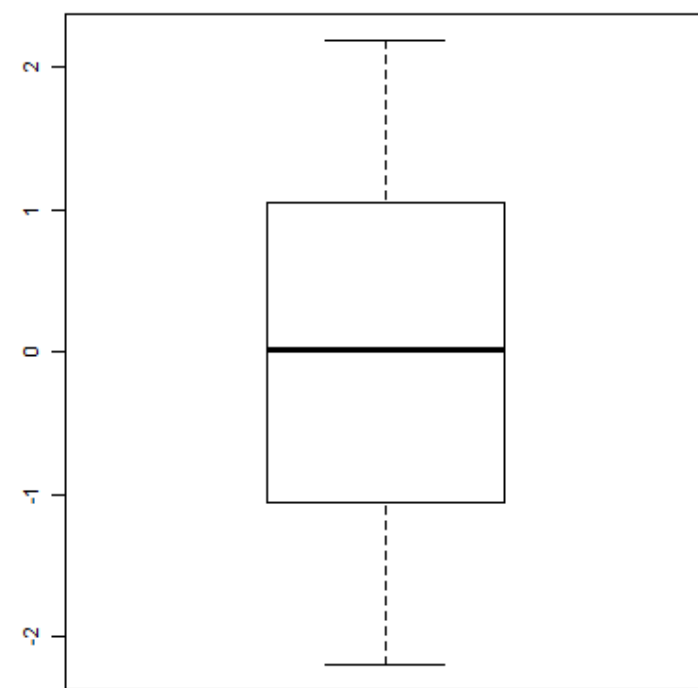
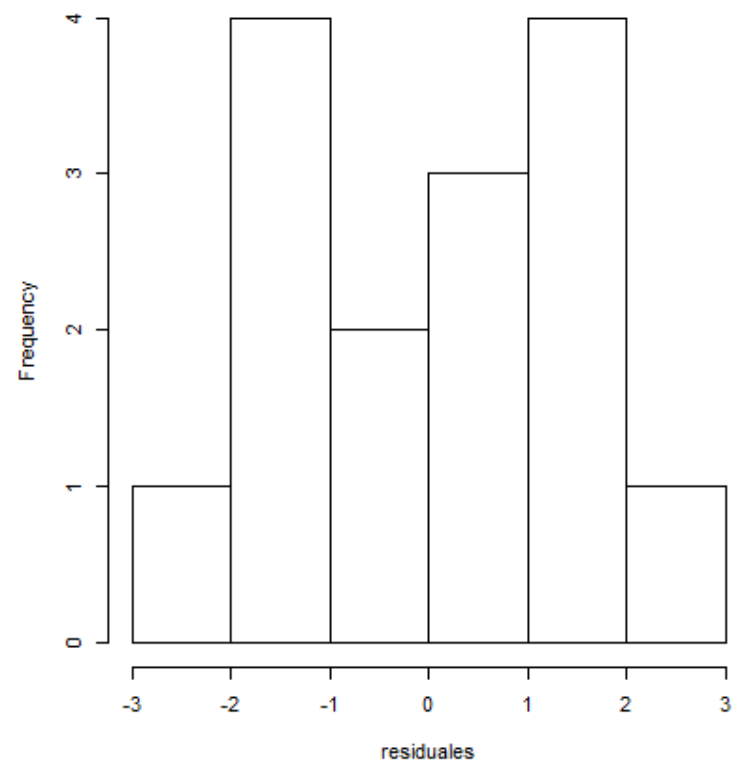
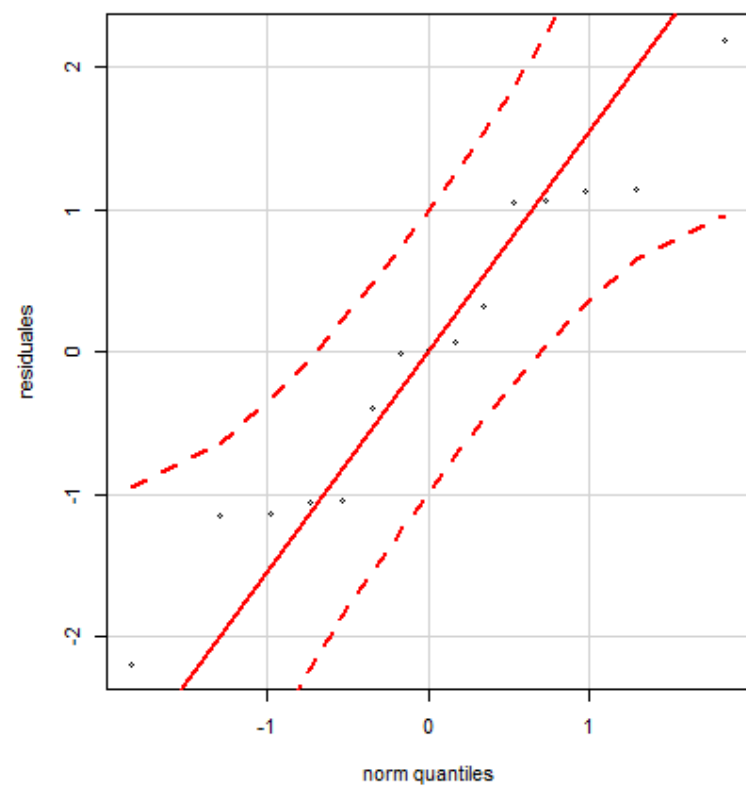


¿Mínimo, máximo o punto de silla?

## Validación del modelo en R

```
# Normalidad
residuales <- rstandard(datos2so.rsm)
require(car)

par(mfrow=c(1,3))
qqPlot(residuales)
hist(residuales, main="")
boxplot(residuales)
```



## En R

```
shapiro.test(residuales)  
ad.test(residuales)
```

Shapiro-Wilk normality test

```
data:  residuales  
W = 0.96097, p-value = 0.7093
```

Anderson-Darling normality test

```
data:  residuales  
A = 0.32684, p-value = 0.4817
```

## En R

```
require(lmtest)
bptest(datos2so.rsm)
```

```
require(lmtest)
dwtest(datos2so.rsm)
```

studentized Breusch-Pagan test

```
data:  datos2so.rsm
BP = 14.96, df = 9, p-value = 0.09204
```

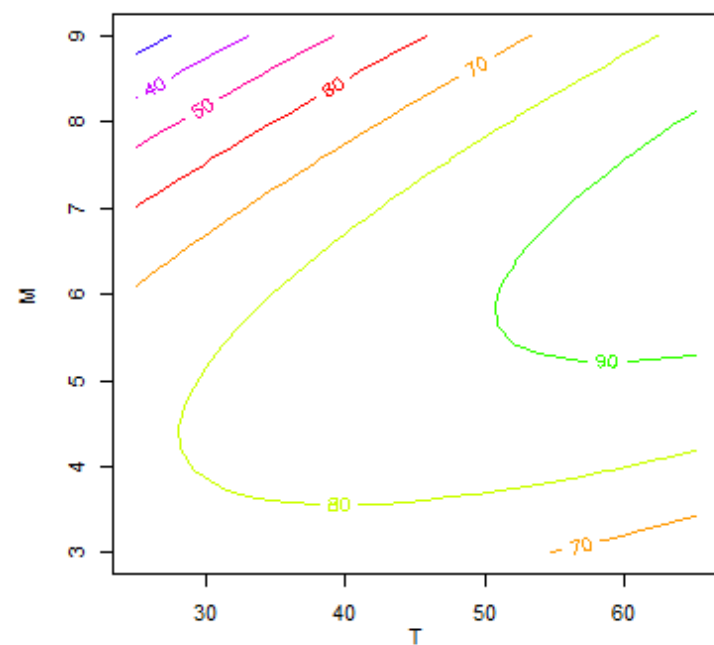
Durbin-Watson test

```
data:  datos2so.rsm
DW = 2.2401, p-value = 0.5004
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```

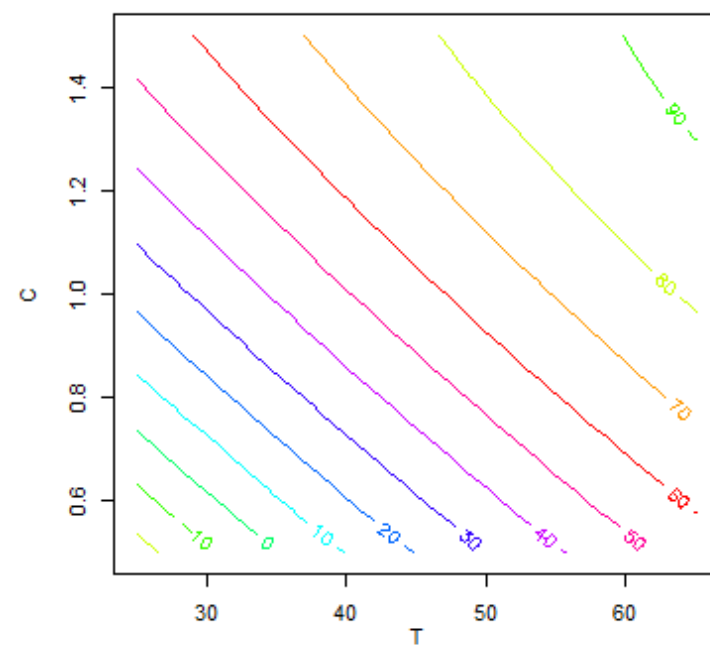


## En R

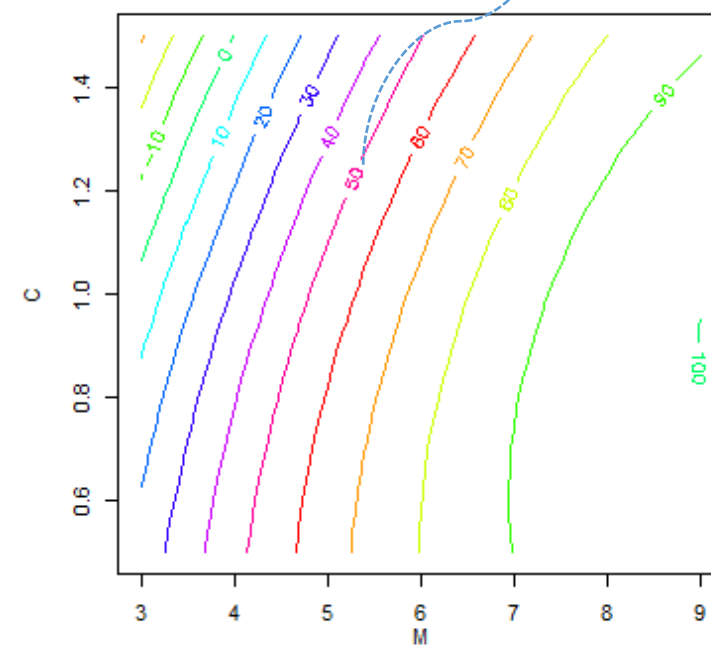
```
par (mfrow = c (1,3))  
contour(datos2.rsm , ~ x1 + x2 + x3, at = xs(datos2.rsm), col = rainbow(10))
```



Slice at  $C = 0.93$ ,  $x_1 = 3.11135563104297$ ,  $x_2 = 1.12330815020925$



Slice at  $M = 9.37$ ,  $x_1 = 3.11135563104297$ ,  $x_3 = -0.146752702125722$

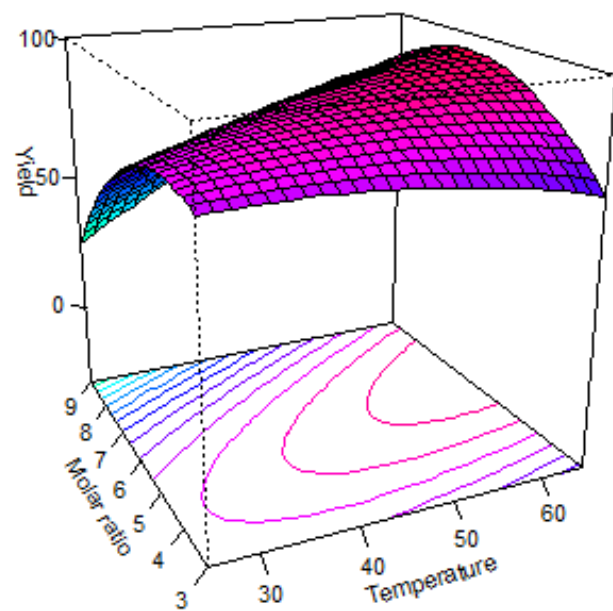


Slice at  $T = 107.23$ ,  $x_2 = 1.12330815020925$ ,  $x_3 = -0.146752702125722$

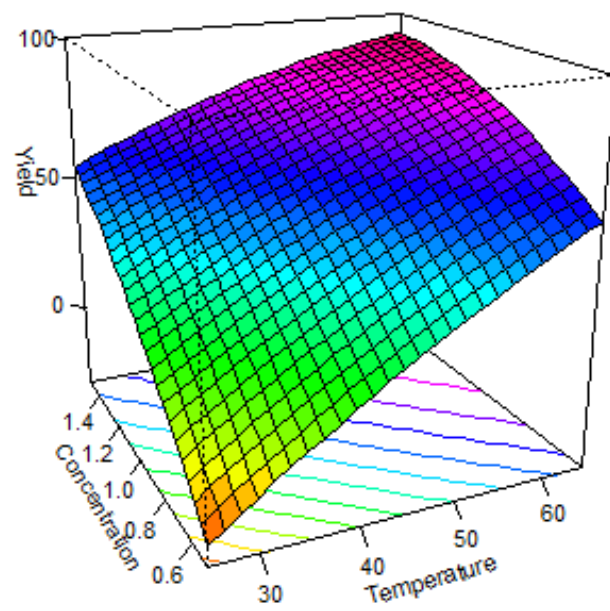
Rendimiento del biodiesel  
en las condiciones  
definidas.

## En R

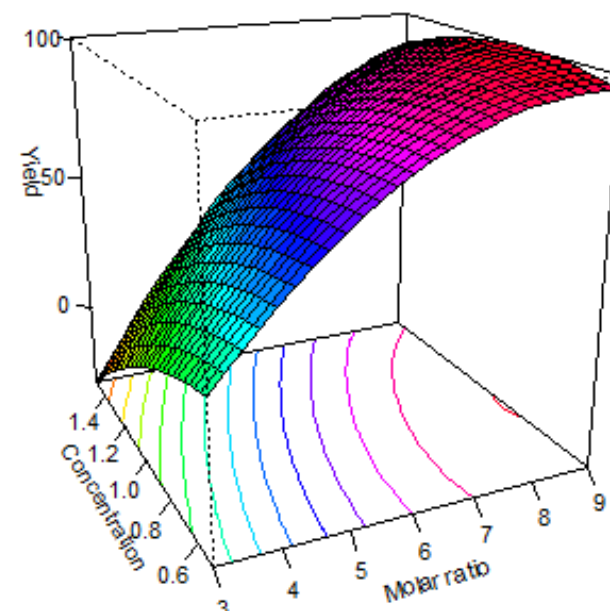
```
persp(datos2.rsm, ~ x1 + x2 + x3, at = xs(datos2.rsm), contours = "col",  
col = rainbow(40), zlab = "Yield", xlab = c("Temperature", "Molar ratio",  
"Concentration"))
```



Slice at  $C = 0.93$ ,  $x_1 = 3.11135563104297$ ,  $x_2 = 1.12330815020925$



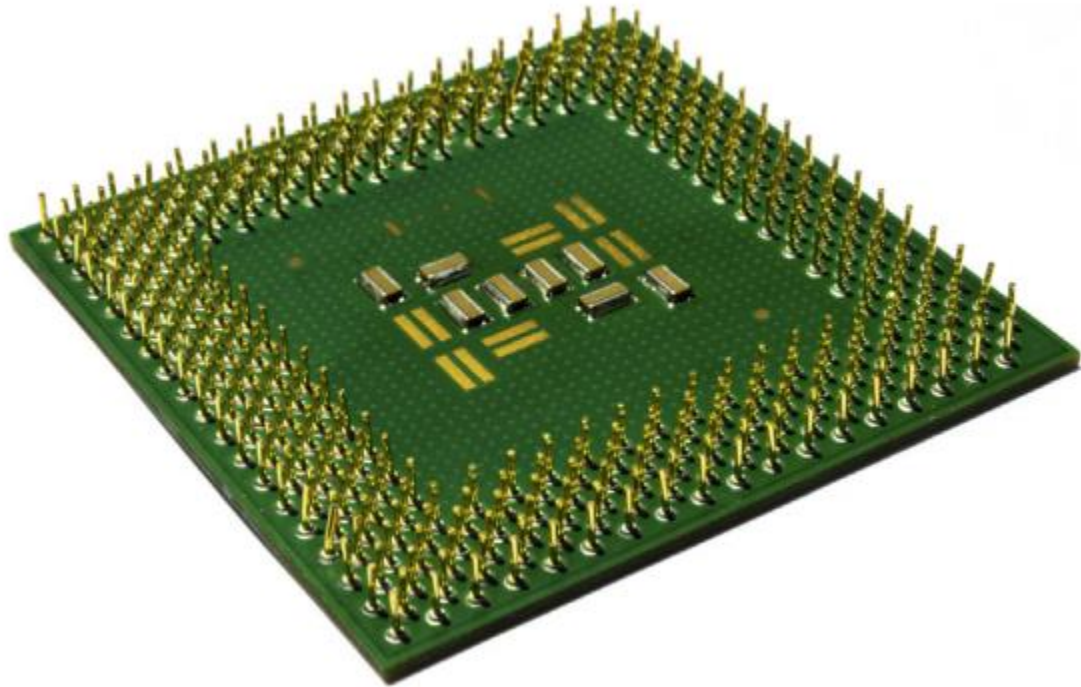
Slice at  $M = 9.37$ ,  $x_1 = 3.11135563104297$ ,  $x_3 = -0.146752702125722$



Slice at  $T = 107.23$ ,  $x_2 = 1.12330815020925$ ,  $x_3 = -0.146752702125722$

Metodología de superficie de respuesta: Diseño  
compuesto central con puntos axiales - CCD

# Recuperación de oro a partir de residuos de equipos eléctricos y electrónicos usando persulfato de amonio







Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Waste Management

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/wasman](http://www.elsevier.com/locate/wasman)



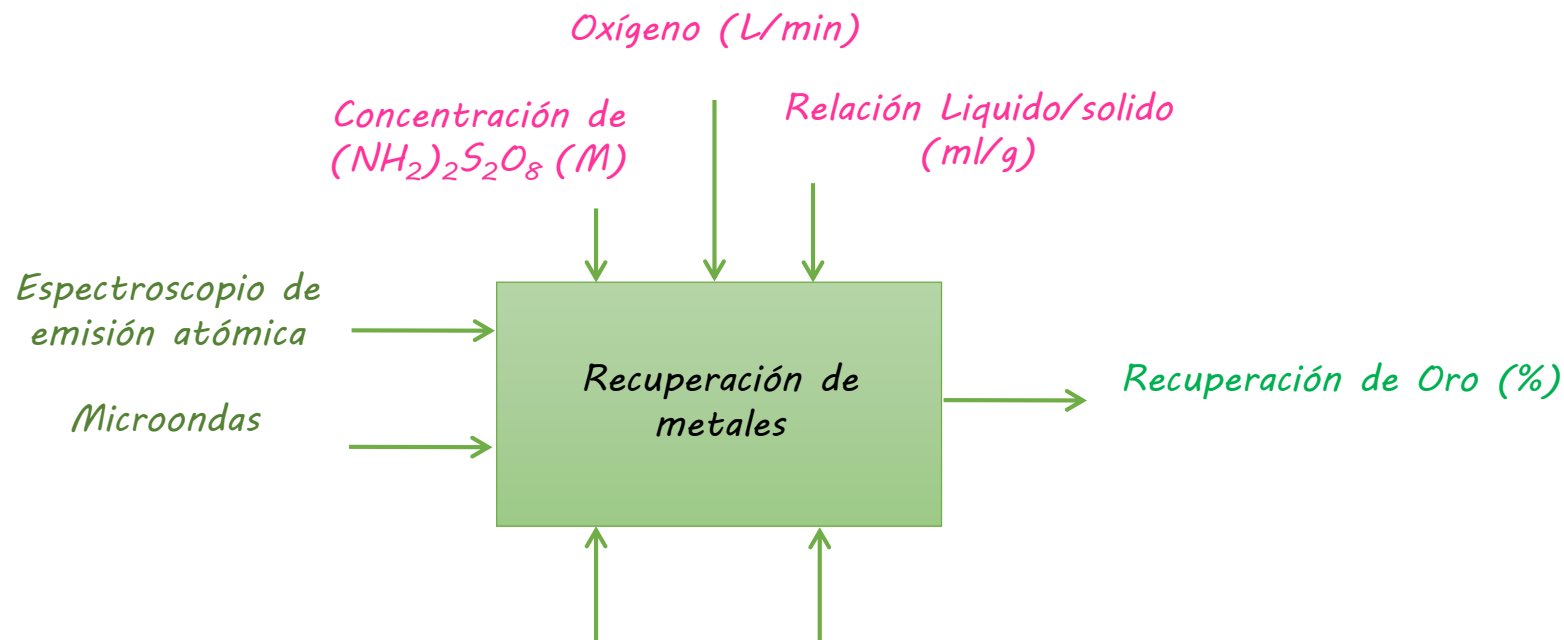
### Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate

Andrea Alzate<sup>a,b,\*</sup>, Maria Esperanza López<sup>a</sup>, Claudia Serna<sup>a</sup>

<sup>a</sup> GIPIMME Research Group, Department of Materials Engineering, University of Antioquia, CL 67 53-108, Medellin, Colombia

<sup>b</sup> Ingeniería, Suministros y Montajes S.A.S, INSUMON S.A.S, CL 36 36-9, Medellín, Colombia

**Objetivo:** Investigar los efectos de los parámetros de operación principales del proceso de recuperación de metales: concentración de  $(\text{NH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (M), oxígeno y relación líquido/sólido en la recuperación de oro.



**Unidad experimental:** Procesador electrónico Intel Celeron o Intel Peintum de 5 x 5 cm<sup>2</sup>

## Diseños compuesto central (dos factores)

Este diseño es el más utilizado en la etapa de búsqueda de segundo orden debido a su gran flexibilidad, se puede construir a partir de un diseño factorial completo  $2^k$  o fraccionado  $2^{k-p}$  agregando puntos sobre los ejes y al centro.

Este diseño se compone de tres tipos de puntos:

1. Una réplica de un **diseño factorial** en dos niveles, completo o fraccionado. A esta parte del diseño se le llama porción factorial.
2.  $n_0$  **puntos** o repeticiones **al centro** del diseño, con  $n_0 \geq 1$ .
3. Dos **puntos** sobre cada eje a una distancia  $\alpha$  del origen. Estos puntos se llaman porción **axial**.

# Diseño compuesto central para 2 y 3 factores

puntos al centro

+

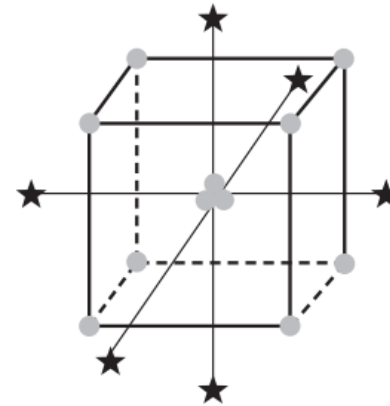
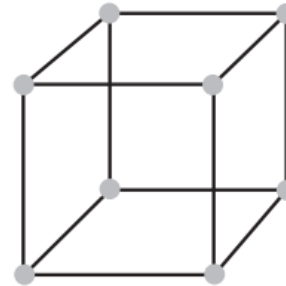
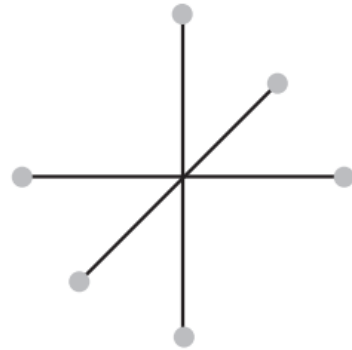
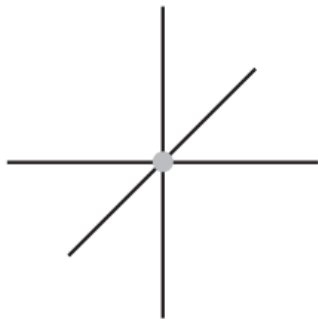
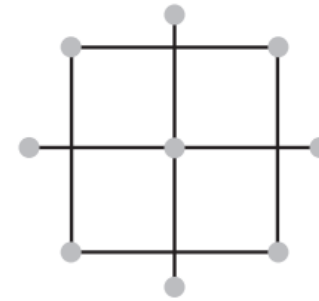
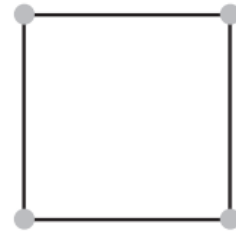
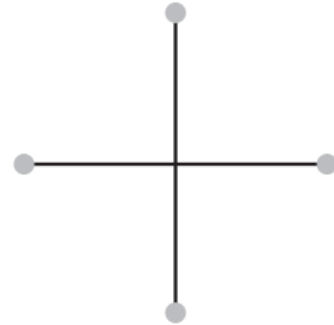
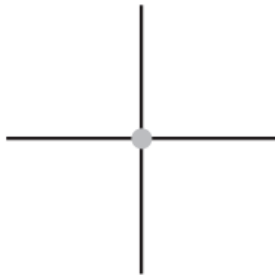
puntos axiales

+

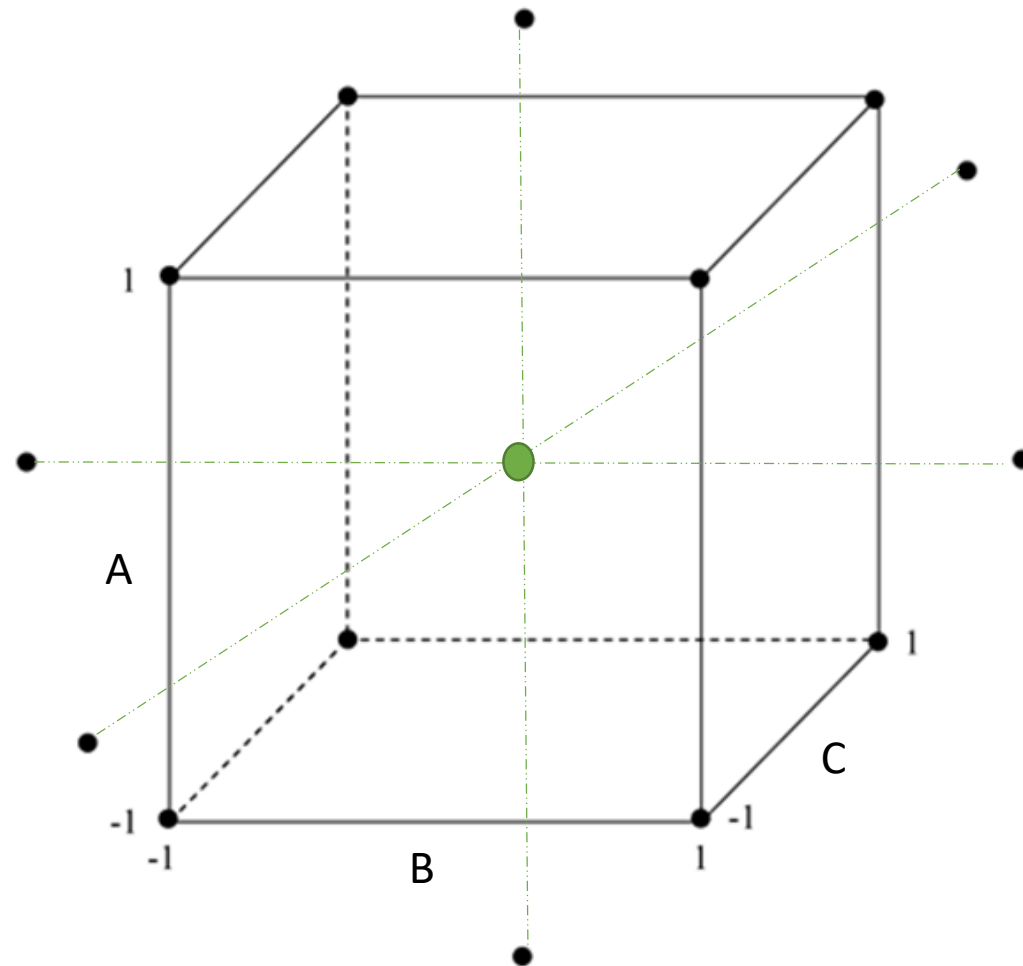
porción factorial

=

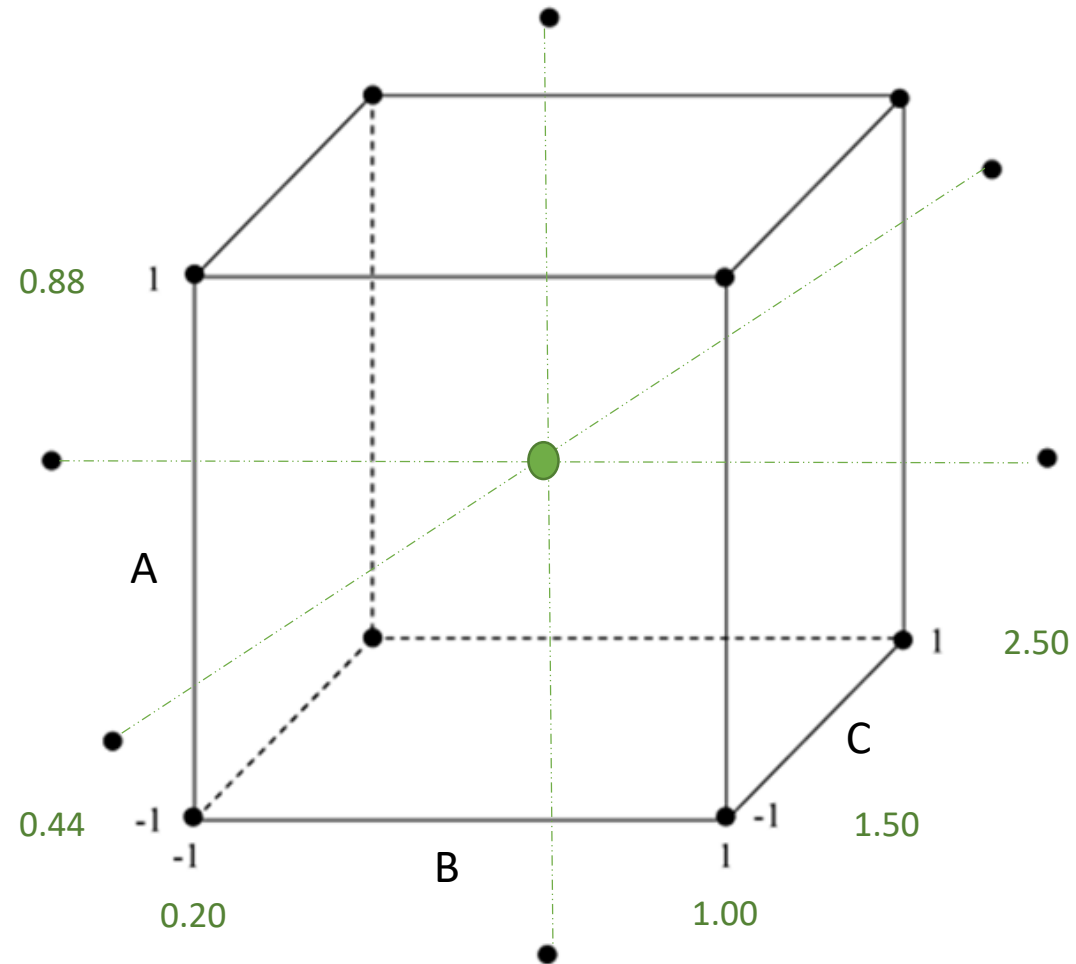
diseño de composición central



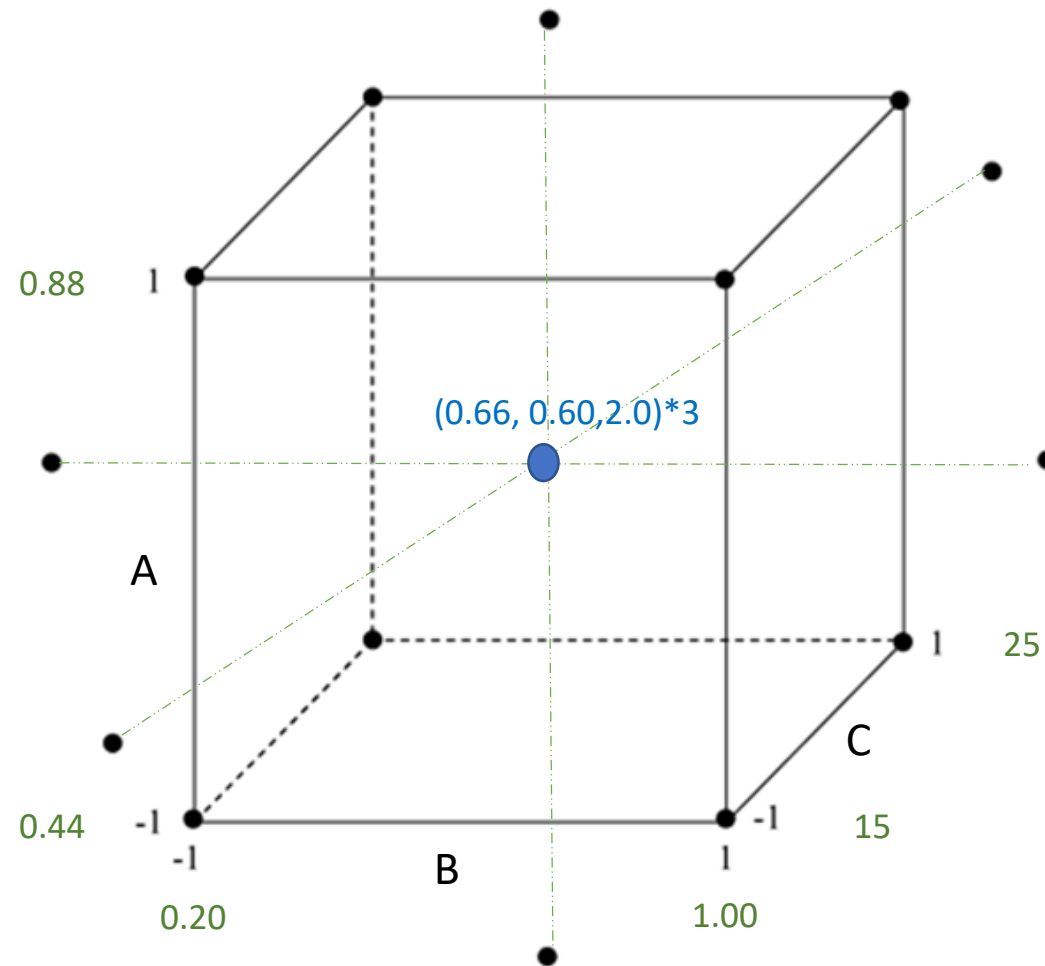
# Representación gráfica



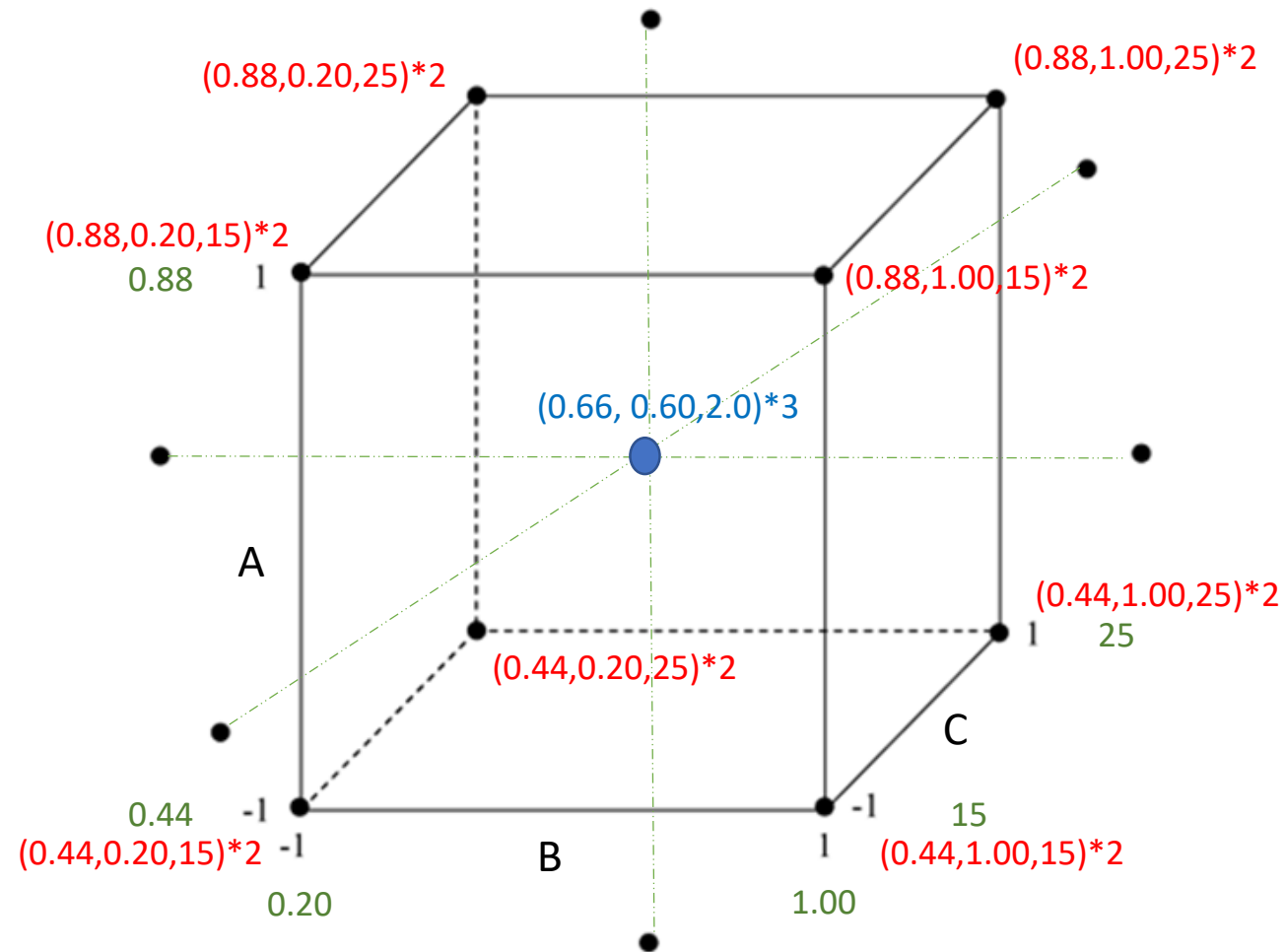
# Representación gráfica



# Representación gráfica

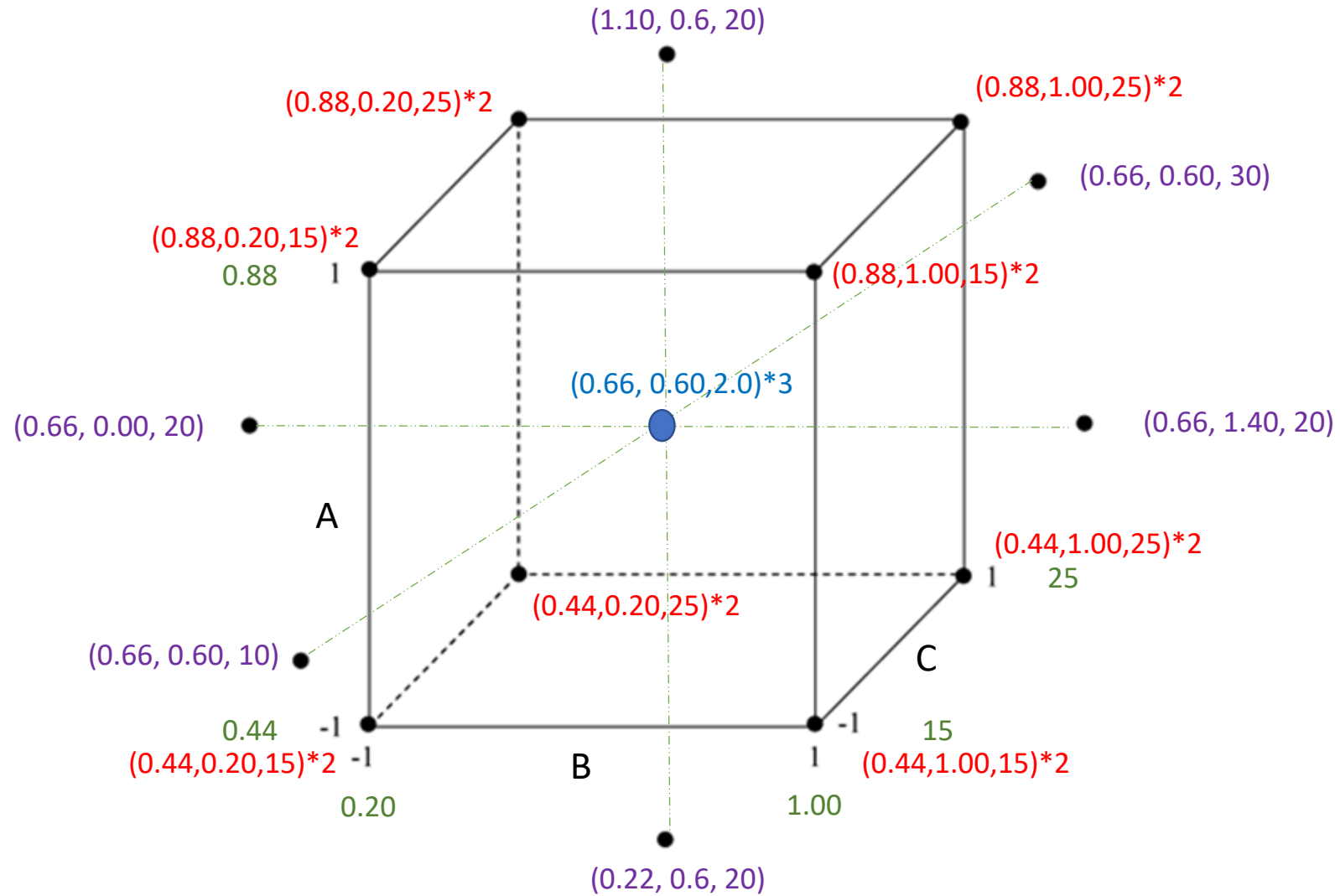


# Representación gráfica





# Representación gráfica



## Lectura de datos R

```
datos <- read.table(file="https://tinyurl.com/y96rmx83", header=T,  
                    sep="\t", dec=".")
```

## En R

```
require(rsm)
sr1 <- rsm(Recuperacion ~ FO(A,B,C), data = datos)
summary(sr1)
```



Modelo de primer orden

## En R

```
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  89.6412      1.0404 86.1586 < 2.2e-16 ***
A             5.1046      1.0619  4.8071 9.463e-05 ***
B             5.2654      1.0619  4.9586 6.610e-05 ***
C             4.1379      1.0619  3.8968 0.0008312 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared:  0.7496,    Adjusted R-squared:  0.7139
F-statistic: 20.96 on 3 and 21 DF,  p-value: 1.609e-06
```



Coeficientes de la regresión  
Niveles codificados

### Analysis of Variance Table

Response: Recuperacion

```
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
FO(A, B, C)  3 1701.69   567.23   20.960 1.609e-06
Residuals   21   568.30    27.06
Lack of fit 11   559.56    50.87   58.224 1.462e-07
Pure error  10     8.74     0.87
```



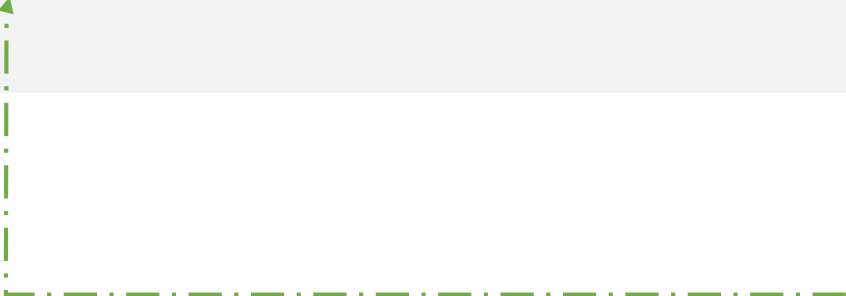
Prueba 2



Prueba 1

## En R

```
sr2 <- rsm(Recuperacion ~ SO(A,B,C) , data = datos)  
summary(sr2)
```



Modelo de segundo  
orden

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	98.771471	1.193864	82.7326	< 2.2e-16	***
A	5.104583	0.449354	11.3598	9.111e-09	***
B	5.265417	0.449354	11.7177	5.980e-09	***
C	4.137917	0.449354	9.2086	1.462e-07	***
A:B	0.475625	0.550344	0.8642	0.4011	
A:C	0.069375	0.550344	0.1261	0.9014	
B:C	-3.149375	0.550344	-5.7226	4.037e-05	***
A^2	-3.106066	0.499429	-6.2192	1.643e-05	***
B^2	-3.481066	0.499429	-6.9701	4.499e-06	***
C^2	-2.923566	0.499429	-5.8538	3.172e-05	***

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.968, Adjusted R-squared: 0.9488  
 F-statistic: 50.38 on 9 and 15 DF, p-value: 1.367e-09  
 Analysis of Variance Table

Response: Recuperacion

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(A, B, C)	3	1701.69	567.23	117.05	1.247e-10
TWI(A, B, C)	3	162.39	54.13	11.17	0.0004153
PQ(A, B, C)	3	333.21	111.07	22.92	7.436e-06
Residuals	15	72.69	4.85		
Lack of fit	5	63.95	12.79	14.64	0.0002512
Pure error	10	8.74	0.87		



Coeficientes de la regresión  
Niveles codificados



Porcentaje de variabilidad  
explicada por el modelo



Prueba 2



Prueba 1

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	98.771471	1.193864	82.7326	< 2.2e-16	***
A	5.104583	0.449354	11.3598	9.111e-09	***
B	5.265417	0.449354	11.7177	5.980e-09	***
C	4.137917	0.449354	9.2086	1.462e-07	***
A:B	0.475625	0.550344	0.8642	0.4011	
A:C	0.069375	0.550344	0.1261	0.9014	
B:C	-3.149375	0.550344	-5.7226	4.037e-05	***
A^2	-3.106066	0.499429	-6.2192	1.643e-05	***
B^2	-3.481066	0.499429	-6.9701	4.499e-06	***
C^2	-2.923566	0.499429	-5.8538	3.172e-05	***

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.968, Adjusted R-squared: 0.9488

F-statistic: 50.38 on 9 and 15 DF, p-value: 1.367e-09

Analysis of Variance Table

Response: Recuperacion

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(A, B, C)	3	1701.69	567.23	117.05	1.247e-10
TWI(A, B, C)	3	162.39	54.13	11.17	0.0004153
PQ(A, B, C)	3	333.21	111.07	22.92	7.436e-06
Residuals	15	72.69	4.85		
Lack of fit	5	63.95	12.79	14.64	0.0002512
Pure error	10	8.74	0.87		

Coeficientes de la regresión  
Niveles codificados

Porcentaje de variabilidad  
explicada por el modelo

Prueba 2

Prueba 1

Stationary point of response surface:

	A	B	C
	0.8755556	0.6495430	0.3682153

Eigenanalysis:

eigen() decomposition

\$values

[1] -1.592529 -3.092294 -4.825876

\$vectors

	[,1]	[,2]	[,3]
A	-0.08382263	0.98941937	0.1184190
B	-0.64435350	0.03683154	-0.7638403
C	0.76011995	0.14033083	-0.6344485



Punto estacionario



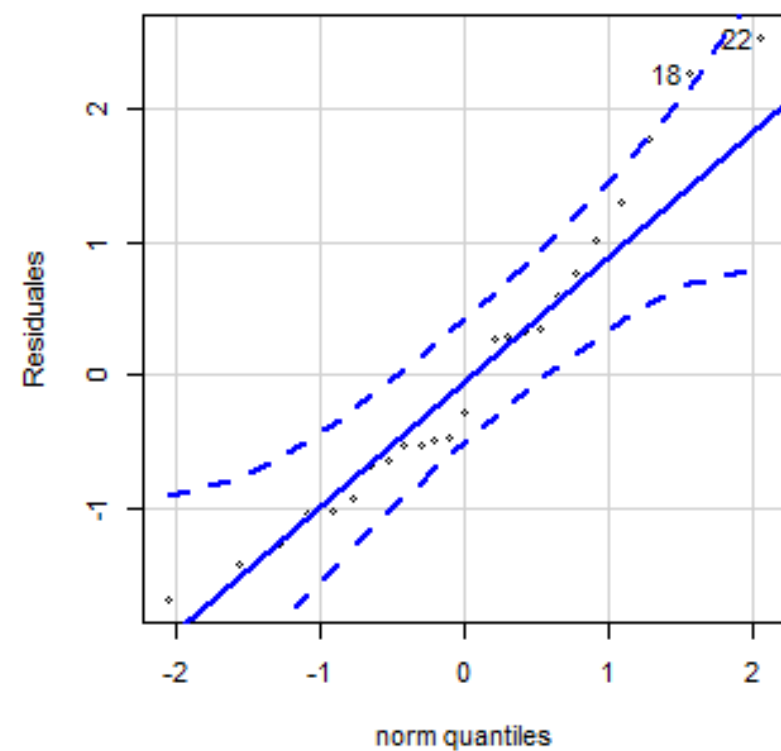
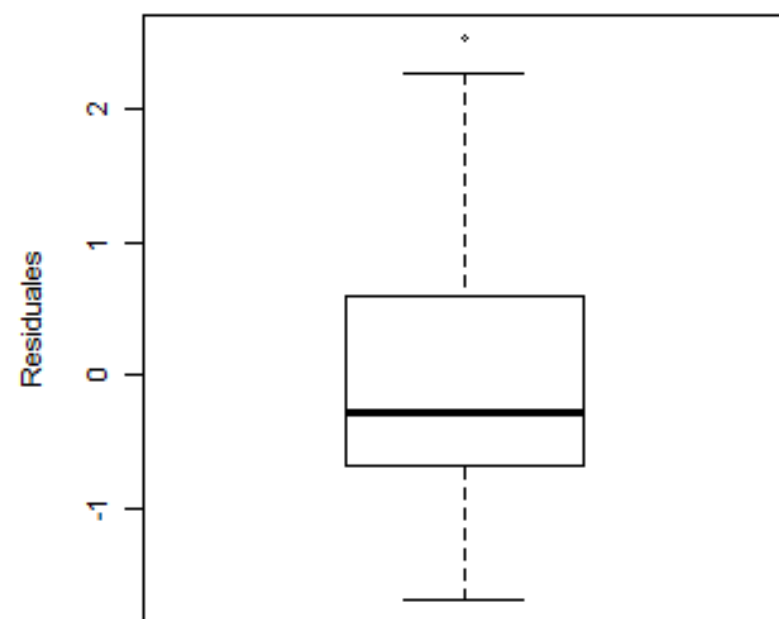
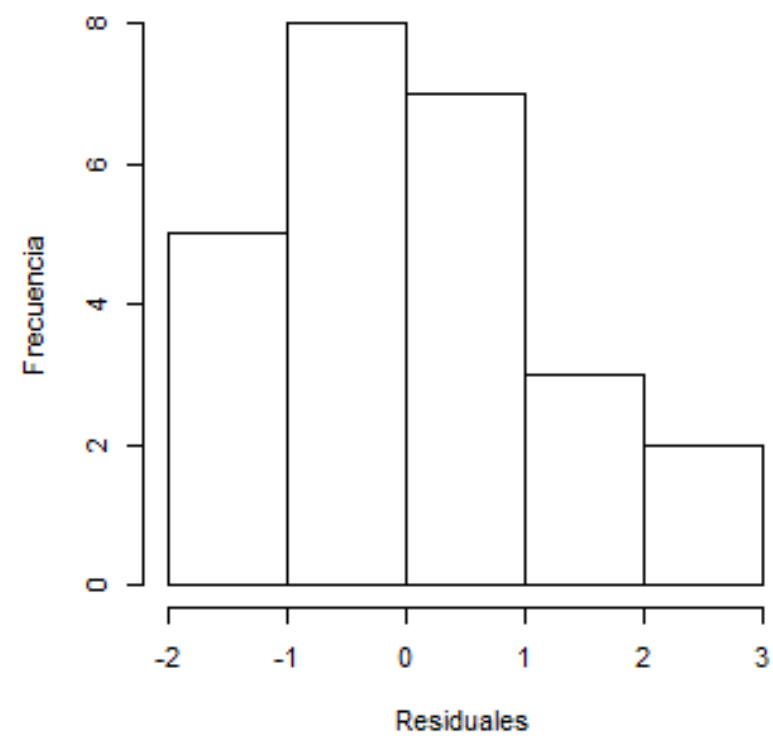
¿Mínimo, máximo o punto de silla?



## En R

```
# Normalidad
residuales <- rstandard(sr2)
require(car)

par(mfrow=c(1,3))
hist(residuales, main="", ylab="Frecuencia", xlab="Residuales")
boxplot(residuales, ylab="Residuales")
qqPlot(residuales, ylab="Residuales")
```



## En R

```
shapiro.test(residuales)  
require(nortest)  
ad.test(residuales)
```

Shapiro-Wilk normality test

```
data:  residuales  
W = 0.94913, p-value = 0.2397
```

Anderson-Darling normality test

```
data:  residuales  
A = 0.43891, p-value = 0.2705
```

## En R

```
require(lmtest)
bptest(Recuperacion ~ SO(A,B,C) , data = datos)
dwtest(Recuperacion ~ SO(A,B,C) , data = datos)
```

studentized Breusch-Pagan test

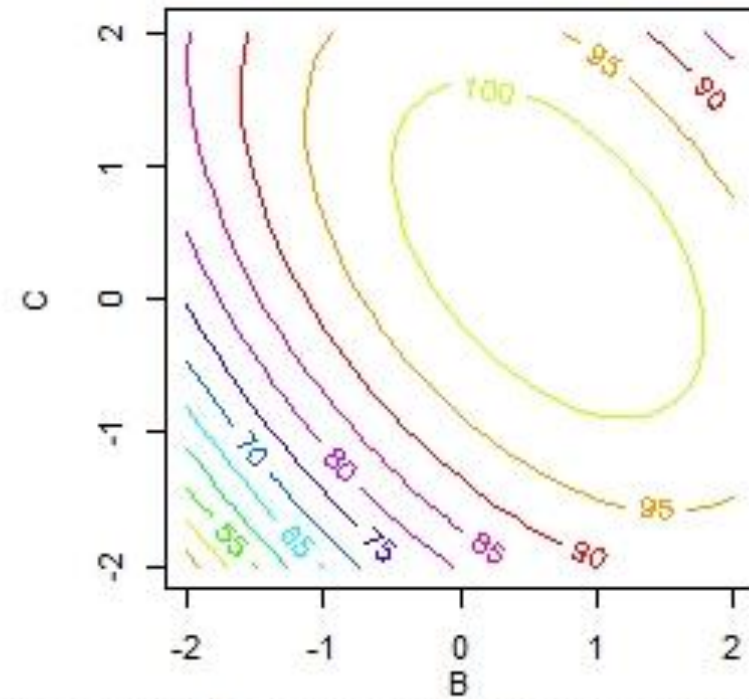
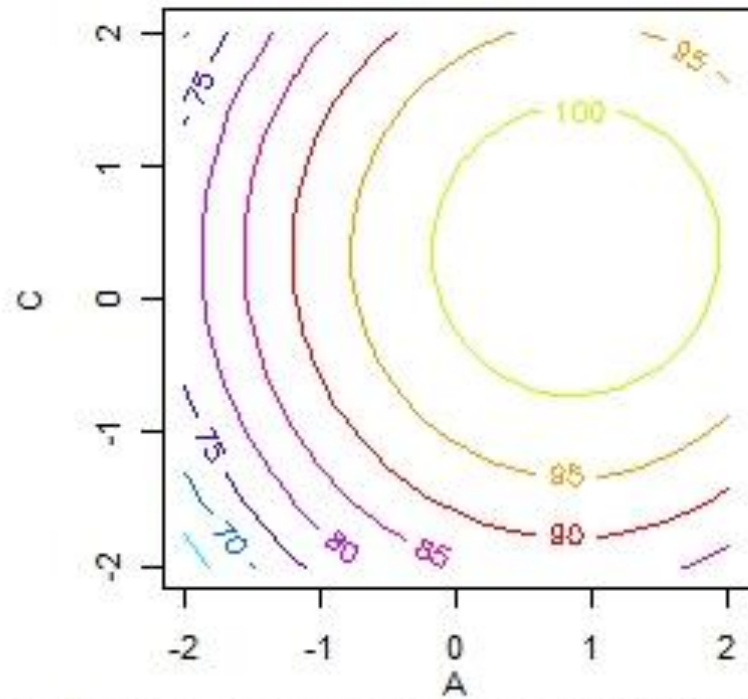
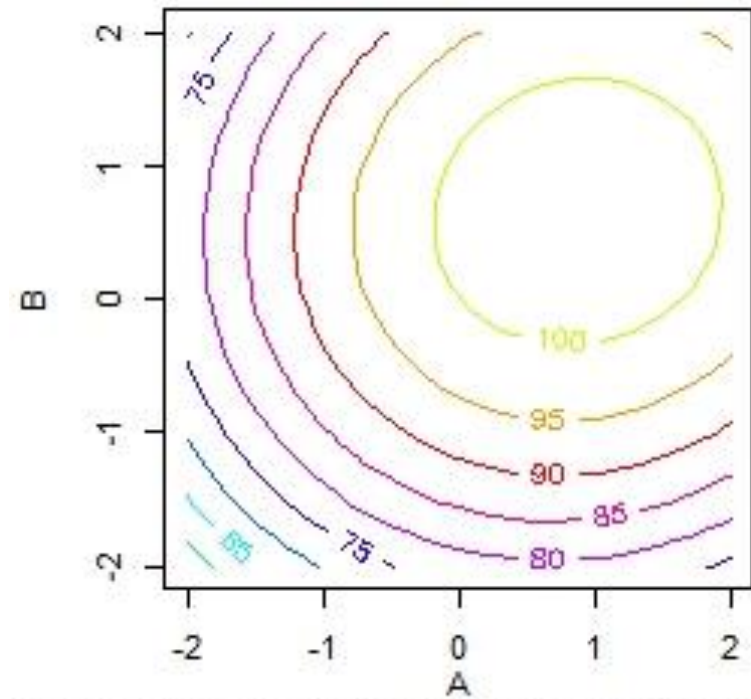
```
data:  Recuperacion ~ SO(A, B, C)
BP = 14.101, df = 9, p-value = 0.1188
```

Durbin-Watson test

```
data:  Recuperacion ~ SO(A, B, C)
DW = 2.3011, p-value = 0.3456
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```

## En R

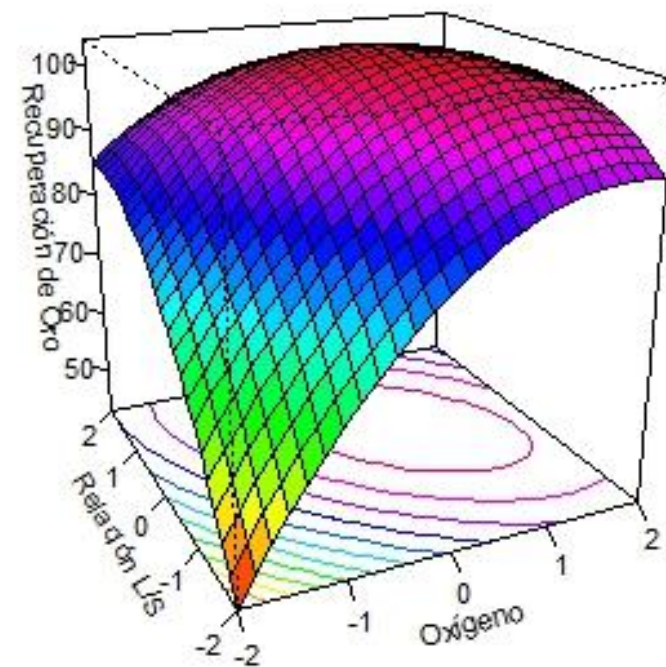
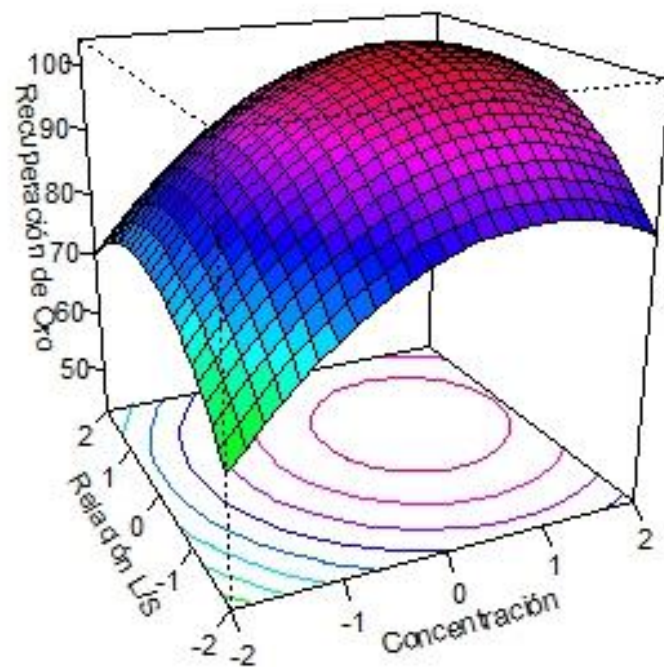
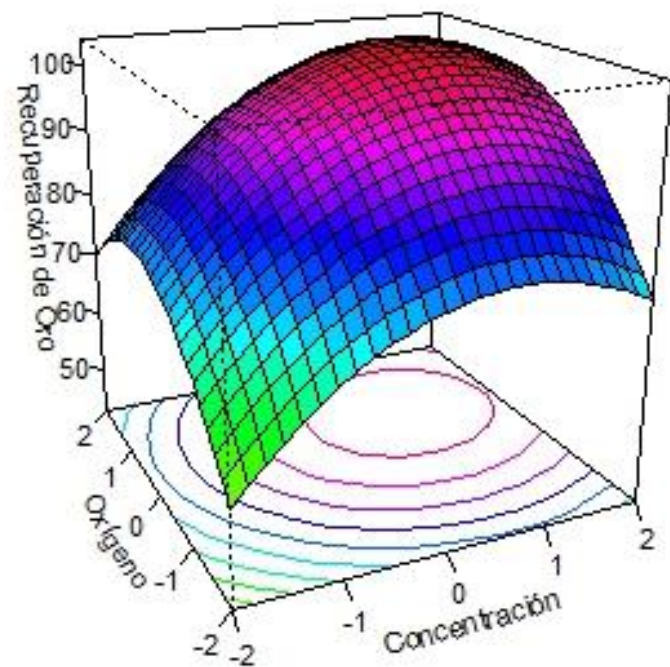
```
par (mfrow = c (1,3))  
contour(sr2 , ~ A + B + C, at = xs(sr2), col = rainbow(10))
```



e at  $C = 0.37$ ,  $A = 0.875555586184519$ ,  $B = 0.649543049166883$ ,  $C = 0.368215317$   
 e at  $B = 0.65$ ,  $A = 0.875555586184519$ ,  $C = 0.368215317$   
 e at  $A = 0.88$ ,  $B = 0.649543049166883$ ,  $C = 0.368215317$

## En R

```
persp(datos2.rsm, ~ x1 + x2 + x3, at = xs(datos2.rsm), contours = "col",  
col = rainbow(40), zlab = "Yield", xlab = c("Temperature", "Molar ratio",  
"Concentration"))
```



Slice at  $C = 0.37$ ,  $A = 0.875555586184519$ ,  $B = 0.6495430491668$     Slice at  $B = 0.65$ ,  $A = 0.875555586184519$ ,  $C = 0.3682153173607$     Slice at  $A = 0.88$ ,  $B = 0.649543049166883$ ,  $C = 0.3682153173607$



## Referencias

Alzate, A., López, M. E., & Serna, C. (2016). Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate. *Waste management*, 57, 113-120.

Fox, J. and Weisberg, S. (2011). An {R} Companion to Applied Regression, Second Edition. Thousand Oaks CA: Sage. URL: <http://socserv.socsci.mcmaster.ca/jfox/Books/Companion>.

Gross, J. and Ligges, U. (2015). nortest: Tests for Normality. R package version 1.0-4. <https://CRAN.R-project.org/package=nortest>.

Gutiérrez, P.H. & De La Vara, S. R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill. Edición 3.

Hamze, H., Akia, M., & Yazdani, F. (2015). Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 1-10.

## Referencias

Mendiburu, F. (2017). agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research. R package version 1.2-8. <https://CRAN.R-project.org/package=agricolae>.

R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

RStudio Team (2018). RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.

Zeileis, A. & Hothorn, T. (2002). Diagnostic Checking in Regression Relationships. R News 2(3), 7-10. URL <https://CRAN.R-project.org/doc/Rnews/>.

Muchas gracias