



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE
INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL, UNIDAD DURANGO.**

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES EN
SOLUCIÓN ACUOSA POR FOTÓLISIS Y FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA, MEDIANTE EL USO DE UN REACTOR DE
PLACA PLANA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL**

PRESENTA:

PABLO ESTEBAN ZARUMA ARIAS

DIRECTORES:

DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA

DR. ISAÍAS CHAIREZ HERNÁNDEZ



Victoria de Durango, Dgo., Julio de 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 14:00 horas del día 30 del mes de mayo del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

Degradación de colorantes textiles en solución acuosa por fotólisis y fotocatalisis heterogénea, mediante el uso de un reactor de placa plana

Presentada por el alumno:

ZARUMA

ARIAS

PABLO ESTEBAN

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	6	0	7	9	6
---	---	---	---	---	---	---

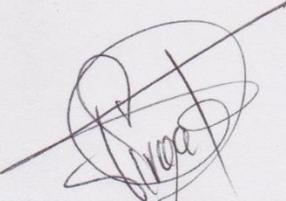
aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

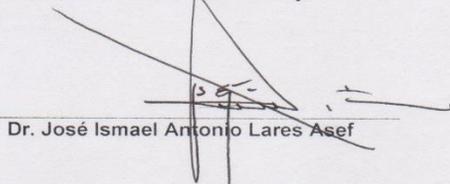
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

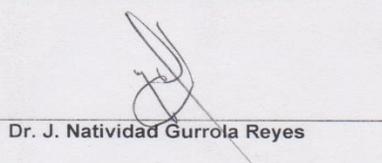
LA COMISIÓN REVISORA

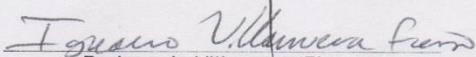
Directores de tesis


Dr. José Bernardo Proal Nájera

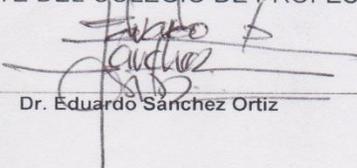

Dr. Isaías Cháirez Hernández


Dr. José Ismael Antonio Lares Asef


Dr. J. Natividad Gurrola Reyes


Dr. Ignacio Villanueva Fierro

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Eduardo Sánchez Ortiz



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R
UNIDAD DURANGO
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 22 de septiembre del 2017

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión ordinaria No. 11 celebrada el día 02 del mes de diciembre conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>ZARUMA</u>	<u>ARIAS</u>	<u>PABLO ESTEBAN</u>							
<small>Apellido paterno</small>	<small>Apellido materno</small>	<small>Nombre (s)</small>							
		Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">B</td> <td style="padding: 2px 5px;">1</td> <td style="padding: 2px 5px;">6</td> <td style="padding: 2px 5px;">0</td> <td style="padding: 2px 5px;">7</td> <td style="padding: 2px 5px;">9</td> <td style="padding: 2px 5px;">6</td> </tr> </table>	B	1	6	0	7	9	6
B	1	6	0	7	9	6			

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Degradación de colorantes textiles en solución acuosa por fotólisis y fotocátalisis heterogénea, mediante el uso de un reactor de placa plana

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:
Dr. José Bernardo Proal Nájera y Dr. Isaías Chairez Hernández

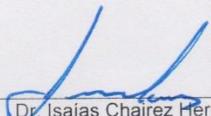
3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
El CIIDIR-IPN Unidad Durango
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

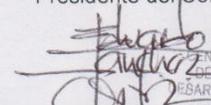


Dr. José Bernardo Proal Nájera

Directores de Tesis



Dr. Isaías Chairez Hernández



Dr. Eduardo Sánchez Ortiz



Aspirante


Ing. Pablo Esteban Zaruma Arias



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Durango, Dgo., el día **30** del mes de **mayo** del año **2018**, el que suscribe **Pablo Esteban Zaruma Arias** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental**, con número de registro **B160796**, adscrito al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. José Bernardo Proal Nájera** y del **Dr. Isaías Chairez Hernández** y cede los derechos del trabajo titulado **“Degradación de colorantes textiles en solución acuosa por fotólisis y fotocatalisis heterogénea, mediante el uso de un reactor de placa plana”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones rycarpablo@hotmail.com, joseproal@hotmail.com y ichairez@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

PABLO ESTEBAN ZARUMA ARIAS

El presente trabajo se realizó en:

Laboratorio de análisis fisicoquímicos de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) Oriente en la Ciudad de Victoria de Durango, Durango, en el Laboratorio de Físicoquímica del CIIDIR - Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional y en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) de la Universidad de Salamanca, España.

DEDICATORIA

- **A mis padres:** *María Cristina y Fausto* por ser siempre mi gran apoyo y mis ejemplos más grandes.
- **A mi esposa** *Amy y nuestro pequeño bebé Leonardo*, los amo con todo mi corazón, esto es por y para ustedes, siempre serán mi prioridad y mi inspiración.
- **A mis hermanos:** *Javier y Christian*, gracias por siempre estar ahí y sacarme una sonrisa.
- **Al Dr. José Proal Nájera**, *sin usted no hubiese cumplido con este objetivo en mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca nacional durante los estudios de Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental del Instituto Politécnico Nacional.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el apoyo financiero mediante la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores a través de su Programa Institucional de Formación de Investigadores.

A la Coordinación de Cooperación Académica (CCA-IPN) por todo el apoyo concedido para poder realizar la estancia de investigación en el CIDTA de la Universidad de Salamanca, España.

A mi director de tesis, el Dr. José Proal Nájera, gracias infinitas por todo lo que compartió conmigo, además de sus conocimientos y consejos académicos, en verdad gracias por ser siempre tan atento y dispuesto a ayudar a quienes somos sus alumnos.

A mi codirector de tesis, el Dr. Isaías Chaires Hernández, por su apoyo constante y asesoría en la parte estadística; a mis asesores el Dr. Ismael Lares Asseff y el Dr. Natividad Gurrola por el apoyo y estar siempre pendientes de mí.

A todo el personal que labora en el Centro Interdisciplinario de Investigación y Desarrollo Integral Regional (CIIDIR) Unidad Durango, en especial a parte administrativa y docente, por el apoyo y conocimientos brindados.

Al Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Legaria, del IPN, por permitirme realizar la estancia de investigación en sus instalaciones. En especial al Dr. Manuel Ávila Santos, y a la Dra. Adela Lemus Santana, por su tiempo y conocimientos brindados.

Al personal de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) ubicada en la parte Oriente de la Ciudad de Durango, México, especialmente al Ing. Gamaliel Andrade, por la confianza, disponibilidad y apoyo siempre brindado.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) de la Universidad de Salamanca, España, en especial al Dr. Manuel García Roig, al Dr. Felipe Bello, y al equipo técnico del laboratorio, por su apoyo y la confianza otorgada.

A mis compañeros y amigos; José Molina, Silvia Aguirre, Kevin Romero, Cristian Narváez, y especialmente a Heberto Salas por ser un gran apoyo en todo momento, siempre estuviste dispuesto a ayudarme cuando pensé estar perdido, gracias por todo.

A mi papá y mi mamá, Fausto y María Cristina, gracias por siempre estar conmigo a pesar de la distancia, por sus ánimos, consejos, buenos deseos y cariño que jamás me faltó en todo este tiempo, a mis hermanos Javier y Christian, y a mi hijo Leonardo por ser una motivación para mostrarles la mejor versión de mí, los amo.

A mi esposa Amy, gracias por siempre estar en las buenas y malas conmigo, por esperarme siempre que tuve que ausentarme, por tu paciencia, cariño, consejos, ánimos, cuidados y, más que nada, todo tu amor, sin ti no lo hubiese logrado, te amo.

Finalmente, a todas las personas que influyeron durante este tiempo para poder lograr esta meta importante en mi vida. Gracias totales.

ÍNDICE DE CONTENIDO

GLOSARIO.....	I
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	II
ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
RESUMEN.....	V
ABSTRACT	VI
INTRODUCCIÓN.....	1
I. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Agua.....	3
1.1.1. Contaminación del agua.....	3
1.1.2. Aguas residuales	3
1.2. Tratamiento de aguas residuales.....	4
1.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada	6
1.3. Fotólisis y Fotocatálisis	7
1.3.1. Fotólisis	7
1.3.2. Fotocatálisis Heterogénea	8
1.3.3 Parámetros de degradación.....	9
1.4. Industria Textil	10
1.4.1. Colorantes.....	11
1.4.2. Clasificación química	12
1.4.3. Clasificación por método de aplicación.....	13
1.4.4. Colorantes tipo Azo.....	14
1.5 Colorante sintético azul índigo	15
1.5.1 Toxicidad del azul índigo.....	16
1.6 Colorante sintético azul de metileno (Cloruro de tetrametiltionina).....	17
1.7 Mecanismo de degradación colorantes mediante fotocatalisis.....	17
1.8 Cinética de reacción	19
1.8.1 Velocidad de reacción.....	19
1.8.2 Orden de reacción.....	19
1.8.3 Constante de velocidad	20
1.8.4 Tiempo de vida media.....	20

II. JUSTIFICACION	21
III. OBJETIVOS.....	23
3.1 Objetivo general	23
3.2 Objetivos específicos.....	23
IV. HIPÓTESIS	24
V. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
5.1 Área de estudio	25
5.2 Materiales.....	25
5.2.1 Reactivos	25
5.2.2 Otros Materiales.....	26
5.3 Equipo	26
5.4 Métodos	29
5.4.1 Impregnación de TiO ₂ sobre placa de vidrio.	29
5.4.2 Experimentos con radiación solar natural.	30
5.4.2.1 Fase experimental solar.....	30
5.4.2.2 Análisis estadístico.....	31
5.4.2.3. Determinación de parámetros cinéticos	32
5.4.3 Medición de la radiación solar en Victoria de Durango, Dgo.....	32
5.4.4 Experimentación con radiación UV artificial.....	32
5.4.4.1 Limpieza de los conos con material fotocatalítico.....	33
5.4.4.2 Fase experimental UV.....	35
5.4.4.3 Análisis estadístico.....	36
5.4.4.4. Determinación de parámetros cinéticos	37
5.4.5 Reactor piloto de concreto	37
5.4.5.1 Ficha Técnica.....	37
5.4.5.2 Construcción del firme o plancha	38
5.4.5.3 Construcción de la estructura del reactor.....	40
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
6.1 Radiación solar para los meses de trabajo.....	43
6.2 Degradación de colorante azul índigo por fotólisis y fotocátalisis heterogénea con radiación solar natural	44
6.2.1 ANCOVA.....	44
6.2.2 Cálculo de cinética de reacción.....	49

6.3 Degradación de colorante sintético azul de metileno por fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial.....	51
6.3.1 ANCOVA.....	51
6.3.2 Cálculo de cinética de reacción.....	54
6.4. Reactor piloto fotocatalítico de concreto.....	56
VII. CONCLUSIONES.....	58
IX. REFERENCIAS	61
IX. ANEXOS	67

GLOSARIO

Fotólisis: Proceso de Oxidación Avanzada mediante el cual se rompen enlaces químicos por la acción de rayos ultravioleta.

Fotocatálisis: Proceso de Oxidación Avanza en donde, con la ayuda de un fotocatalizador, acelera o modifica la velocidad de una reacción química mediante radiación ultravioleta.

ANCOVA: es un modelo lineal general con una variable cuantitativa y uno o más factores. El ANCOVA es una fusión del ANOVA y de la regresión lineal múltiple. Este análisis se realiza cuando existe una o más variables ajenas (covariables) a la variable de interés o experimental (variable dependiente).

K_{op} (Constante operacional) Calculada mediante la ecuación:

$$\ln\left(\frac{DQO_0}{DQO_t}\right) = k_{op}t$$

Donde k_{op} es la constante operacional ($k_{op} = k KAds$), dada por la pendiente al graficar (DQO_0/DQO_t) contra el tiempo t , DQO_t es la Demanda Química de Oxígeno en diferentes tiempos de toma de muestra y DQO_0 es la Demanda Química de Oxígeno inicial del contaminante en la sustancia.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

NaOH	Hidróxido de Sodio
HNO₃	Ácido nítrico
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido Clorhídrico
OH⁻	Ion hidroxilo
·OH	Radical hidroxilo
TiO₂	Dioxido de titanio
K_{op}	Constante operacional
DQO	Demanda química de oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
UV	Ultravioleta
τ_{1/2}	Tiempo de vida media
Abs	Absorbancia
PPM	Partes por millón
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
mM	Milimol
ANCOVA	Análisis de covarianza
h⁺	Hueco

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación Química de los colorantes.....	12
Tabla 2 Clasificación de colorantes por método de aplicación.....	13
Tabla 3 Radiación promedio mensual para Durango, Dgo. 2017 - 2018	44
Tabla 4 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra para colorante azul índigo, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).....	44
Tabla 5 Constantes operacionales calculadas para el proceso de degradación de colorante azul índigo, por fotólisis y fotocátalisis solar, a diferentes niveles de pH y distintas dosis de H ₂ O ₂	50
Tabla 6 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra para colorante azul de metileno, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).....	52
Tabla 7 Constantes operacionales calculadas para el proceso de degradación de colorante azul de metileno, por fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial, a diferentes niveles de pH y dosis de 1 mM H ₂ O ₂	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de fotocátalisis.....	9
Figura 2. Estructura química del azul índigo.....	15
Figura 3. Estructura química del azul de metileno.....	17
Figura 4. Reactor de cama dura 1/10 m ²	27
Figura 5. Fotoreactor UV, CIDTA, Salamanca, España.	28
Figura 6. Lámpara para radiación UV.....	28
Figura 7. Impregnación de TiO ₂ en placa de vidrio esmerilado por aspersion directa.	29
Figura 8. Limpieza de conos con material fotocatalítico.	34
Figura 9. Soporte catalizador TiO ₂ /SiO ₂	34
Figura 10. Curva de calibración para detección de concentración del colorante azul de metileno.....	35
Figura 11. Delimitación del área del firme (16m ²) con madera de pino.	39
Figura 12. Nivelación del terreno del área del filme.....	39
Figura 13. Vertimiento del concreto con f'c=100 kg/cm ² para el firme.	40
Figura 14. Cimbrado de la estructura para el reactor de concreto.....	41
Figura 15. Vertimiento de concreto con F'c=250 kg/cm ² en la estructura del reactor.	41
Figura 16. Curado final del concreto de la estructura del reactor.	42
Figura 17. Promedio de radiación solar mensual por hora	43
Figura 18. Diferencia de medias por nivel de pH para colorante azul índigo.....	45
Figura 19. Comportamiento de la degradación del colorante azul índigo por fotocátalisis solar en pH básico.	47
Figura 20. Comportamiento de degradación del colorante azul índigo por fotocátalisis solar en pH ácido.	48
Figura 21. Comportamiento de degradación del colorante azul índigo por fotólisis solar en pH ácido.	49
Figura 22. Diferencia de medias por nivel de pH para colorante azul de metileno ...	53
Figura 23. Comportamiento de degradación del colorante azul de metileno, por fotólisis y fotocátalisis solar, bajo pH ácido y dosis de 1 mM de H ₂ O ₂	54
Figura 24. Estructura del reactor fotocatalítico de concreto para procesos de fotólisis y fotocátalisis con radiación solar natural.....	56

RESUMEN

Se realizó la optimización en la degradación de dos colorantes sintéticos de origen textil en solución acuosa, el primero de ellos (azul índigo) por fotólisis y fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 como fotocatalizador, con radiación solar, y el segundo (azul de metileno) con radiación UV artificial. Los experimentos bajo radiación solar se desarrollaron en un reactor de placa plana con superficie de contacto de $1/10 \text{ m}^2$, con un flujo laminar (126 L/h y pendiente con respecto a la horizontal). Se utilizó un diseño factorial $2 \times 2 \times 3$ con covariables y mediciones repetidas, tres magnitudes de pH (3.6, 6.5 y 9.2), y dos dosis (1 y 0 mM) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dos procesos (Fotólisis solar y Fotocátalisis solar) y tomando como covariables: la temperatura inicial, temperatura final, la radiación y la Demanda Química de Oxígeno inicial (DQO_0). Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales similares. Se obtuvieron porcentajes de degradación para el colorante textil azul índigo en fotocátalisis solar con las dosis utilizadas de H_2O_2 bajo pH básico y ácido. En fotólisis solar se obtuvo el mejor porcentaje de degradación en condiciones de pH ácido y con adición de 1 mM de H_2O_2 . En los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDTA), de la Universidad de Salamanca, España, se realizaron los experimentos con radiación UV artificial en un reactor piloto para el colorante textil azul de metileno. Se encontraron los mejores porcentajes de degradación en ambos procesos fotoquímicos (fotólisis UV-C y fotocátalisis UV-C) en condiciones de pH ácido y con adición 1 mM de H_2O_2 . Adicionalmente, se construyó un reactor piloto de concreto, en las instalaciones de la PTAR Oriente de la Ciudad de Durango, con dos superficies de contacto de 1 m^2 cada una, en donde una de ellas se utiliza exclusivamente para experimentos por fotocátalisis solar y, la otra, para experimentos por fotólisis solar, debido a la superficie esmerilada sólo para la primera.

Palabras clave: colorantes textiles, fotólisis, fotocátalisis, TiO_2 , reactor piloto.

ABSTRACT

Degradation optimization of two textile origin synthetic dyes in aqueous solution, the first (Indigo Blue) by photolysis and heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as photocatalyst, with solar radiation, and the second (methylene blue) with artificial UV radiation. Experiments with solar radiation were developed in a flat plate reactor with contact surface of $1/10 \text{ m}^2$, with laminar flow (126L/h and slope respect to the horizontal). A factorial design $2 \times 2 \times 3$ was used with covariates and repeated measurements, three magnitudes of pH (3.6, 6.5 and 9.2), two doses (1 and 0 mM) of hydrogen peroxide (H_2O_2), two process (solar photolysis and solar photocatalysis) and taking as covariates: initial temperature, final temperature, radiation and initial Chemical Oxygen Demand (COD_0). Experiments were developed in similar environmental conditions. Obtained percentages of degradation for the Indigo Blue Textile dye in solar photocatalysis with H_2O_2 doses under basic and acid pH conditions. Best degradation percentage by solar photolysis was obtained in acid pH conditions and with an H_2O_2 1 mM addition. Second part of the study was developed in Centro de Investigación del Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) laboratories, University of Salamanca, Spain, experiments were carried out with artificial UV radiation in a pilot photocatalytic reactor for the methylene blue textile dye. The best degradation percentages were found in both photochemical processes (UV-C photolysis and UV-C photocatalysis) whit acid pH conditions and H_2O_2 1 mM addition. Additionally, a pilot reactor of concrete was built, in PTAR Oriente installations Durango city, with two 1 m^2 contact surfaces each, where one of them is exclusively for experiments by solar photocatalysis and, the other one, for experiments by photolysis solar, due to the frosted surface just for the first one.

Keywords: textile dyes, photolysis, photocatalysis, pilot reactor.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el agua es uno de los recursos con mayor demanda por el hombre para realizar diferentes actividades diarias. Es por esto que la generación de aguas residuales, es un tema de suma importancia y preocupación, ya que, tiene diversas fuentes donde se generan y, gran cantidad de estas, no son tratadas de manera adecuada antes de ser vertida a los cuerpos de agua.

La actividad industrial es el mayor consumidor de agua y, por tanto, la fuente principal de aguas residuales. En sus aguas residuales se arrastran una variedad de contaminantes los cuales, una gran parte de ellos, no son biodegradables, considerados como sustancias recalcitrantes. Dentro de las industrias que utilizan grandes cantidades de agua para la elaboración y desarrollo de sus actividades, es la industria textil. En este tipo de industrias se utilizan diferentes tipos de sustancias y, principalmente, colorantes sintéticos los cuales son de muy difícil remoción y degradación en las aguas residuales provenientes de estas industrias.

Las principales fuentes de aguas residuales generadas en las industrias textiles proviene de uno de sus procesos, siendo el teñido y lavado en donde se emplean diferentes tipos de colorantes para otorgarle color a los diferentes tipos de telas. Aquí es donde se encuentra el mayor problema, debido a que gran parte de estos colorantes no son absorbidos por las telas, quedándose presentes en el agua y esta, a su vez, siendo vertida en cuerpos de aguas sin darle un tratamiento óptimo.

Debido a esto, se ven obligados a tratar estos compuestos por diversos métodos para poder remover los contaminantes generados presentes en el agua residual. Desgraciadamente, los métodos tradicionales no son capaces de realizar esta difícil tarea para no poner en riesgo al medio ambiente. Al no lograr con el objetivo deseado, se ven forzados a buscar nuevas alternativas en materia de tratamientos de agua residual para poder eliminar estas sustancias.

En los últimos años, han surgido diferentes métodos de tratamientos de aguas residuales industriales, pero sin lugar a duda, los procesos de oxidación avanzada (POA) son los que destacan en gran medida. Se basan en la generación de radicales hidroxilo, siendo especies altamente reactivas capaces de descomponer materia orgánica de manera eficiente. Entre los que sobresalen encontramos la fotocatalisis heterogénea, en donde se involucra un catalizador, el cual es capaz de absorber luz y los compuestos de difícil degradación son descompuestos mediante la reacción catalítica, en donde el catalizador funciona como semiconductor de banda ancha sensible a la luz.

Existen varios tipos de fotocatalizadores, pero específicamente para fotocatalisis heterogénea el TiO_2 es el semiconductor de mayor demanda. El TiO_2 es estable a la fotocorrosión, además es un reactivo no tóxico y se encuentra presente en diferentes zonas o productos que consumimos o vemos de manera diaria. Lo que destaca de este semiconductor es que es uno de los que tienen un costo de producción bajo, y tiene la capacidad de activarse en un rango de radiación UV < 400 nm, pudiendo ser esta artificial o solar.

La energía solar es un recurso de cierta manera inagotable y se encuentra disponible de manera gratuita en la mayor parte del planeta. Debido a esto, países desarrollados como Alemania, Italia y España han desarrollado tecnologías que aprovechan la energía solar. México es un país de gran captación de radiación solar a lo largo del año, pudiendo llegar a alcanzar, en regiones del noreste, como Durango, una irradiación solar anual de $6.5 \text{ kW h/m}^2 \text{ día}$, teniendo un potencial alto para ser utilizado en tecnologías que utilicen radiación solar para tratamiento de aguas residuales.

Dada la problemática en torno al agua que presenta un riesgo al ser descargada con colorantes sintéticos de uso textil, en este trabajo se estudia las condiciones óptimas de degradación de estos colorantes por procesos de oxidación avanzada, como son fotólisis y fotocatalisis, con radiación solar y UV artificial, bajo influencia de parámetros controlados como el pH y dosis adecuada de un agente oxidante, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

I. MARCO TEÓRICO

1.1. Agua

1.1.1. Contaminación del agua

La contaminación del agua existe desde mucho tiempo atrás. En la antigua Roma frecuentemente la gente se envenenaba con el agua debido a la concentración de plomo en las tuberías que la transportaban.

Actualmente, el 71% de la superficie del planeta Tierra se encuentra cubierta por agua, pero en su gran mayoría (97.5%) es salada proveniente de los océanos y una cantidad mínima (2.5%) es dulce (USGS, 2016). Pero a pesar de esto, solo un 0.3% está disponible en cuerpos superficiales de agua (lagos, lagunas, humedales) que juegan un papel importante en los ecosistemas y las especies que los habitan, como los seres humanos (Greenpeace, 2012).

Hoy en día, es alarmante la gran pérdida del agua potable debido a la demanda que requiere este preciado recurso. A medida que crece la población, mayor es la demanda de agua, ya que se requiere para diferentes usos, tanto domésticos como industriales, siendo estos últimos los de mayor grado de contaminación y generación de aguas residuales.

En países en desarrollo, un 70% de aguas residuales se descargan sin tratamiento a cuerpos de agua y aproximadamente dos millones de toneladas de residuos industriales, domésticos y agrícolas son desechados de igual forma en ríos o canales (Corcoran y col. 2010; UNWATER, 2014).

1.1.2. Aguas residuales

Las principales fuentes de contaminación del agua son (Greenpeace, 2012):

- **Aguas residuales municipales:** estas se generan en los hogares, sitios de trabajo y lugares públicos, son descargados a los sistemas municipales de alcantarillado.

- **Lixiviados de los basureros:** son los líquidos producto de la descomposición de la basura y filtrados en el suelo. Son ricos en ácidos orgánicos y pueden llevar consigo metales pesados y sustancias tóxicas.
- **Aguas residuales de las actividades productivas:** estas son generadas principalmente de la industria, la agricultura y la minería, y pueden contener tanto compuestos orgánicos como metales pesados. Pueden llegar a causar afectaciones a la salud de las personas, como malformaciones durante el desarrollo del feto o inclusive cáncer.

En México, más del 70% del agua dulce se encuentra afectado por la contaminación (Greenpeace, 2012) generada por diferentes fuentes mencionadas anteriormente ya que las descargan directamente a los cuerpos de agua. En los ríos de México se puede encontrar metales pesados como mercurio, plomo, cadmio, cloro y arsénico, además de compuestos benceno, tolueno y de compuestos clorados (Mendoza, 2014). Estos cuerpos de agua afectan a las comunidades más cercanas ya que tienen mayor interacción por las diferentes actividades que practican, como son la agricultura y la pesca.

Por lo anterior, a estas aguas se les debe aplicar un proceso de tratamiento correcto para librarlas de sus contaminantes, ya que afectan directamente al medio ambiente, a las especies en general, y como ya se mencionó anteriormente, a la salud humana.

1.2. Tratamiento de aguas residuales

En la actualidad el planeta vive en con un serio problema de disponibilidad de agua, por eso surge la necesidad de reusar este recurso y de no gastarlo innecesariamente. La presencia de material orgánico en el agua exige un tratamiento para poder cumplir con el requisito de reutilización ya que este puede llevar a generar un daño a la salud de los ecosistemas.

Los tratamientos de aguas residuales son aquellos procesos que ayudan a la descomposición del material orgánico presente en el agua para que esta pueda ser utilizada nuevamente y que continúe con su ciclo de manera natural. En la actualidad, estos tratamientos son de gran uso para degradar los contaminantes presentes en el

agua generados por las diferentes fuentes de contaminación. Principalmente se utilizan para reducir los sólidos suspendidos, compuestos orgánicos biodegradables, microorganismos patógenos, y niveles de nutrientes como nitratos y fosfatos (Pantoja, 2015).

Existen tres tipos de tratamientos: primarios, secundarios y terciarios. Las aguas a ser tratadas en niveles de tratamiento superior, debieron ser tratadas previamente por un nivel inferior. En México se cuentan con Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) que cuentan con procesos en los 3 niveles de tratamiento (Silerio, 2016):

- **Tratamientos primarios:** Este tipo de tratamientos es utilizado para eliminar y retirar los sólidos suspendidos en las aguas mediante sedimentación por gravedad (Pantoja, 2015). En estos tratamientos, es muy común el uso de químicos como agentes sedimentadores, de esta manera acelera el proceso de asentamiento de la materia orgánica disuelta y microorganismos. El cribado es otro tratamiento primario alternativo a la sedimentación comúnmente utilizado en sistemas de drenaje para remover basura y sólidos de mayor tamaño. Una vez que los sólidos son retirados, se procede a confinarlos o darles disposición final como incineración. El cribado tiene rejillas en donde su abertura es tan grande como se requiera.
- **Tratamientos secundarios:** Estos tratamientos son los encargados de eliminar la materia orgánica disuelta por medio de procesos químicos o biológicos, así como con ayuda de microorganismos los cuales toman la materia orgánica como fuente de energía para su desarrollo, generando agua y dióxido de carbono. Entre estos procesos, se encuentran los aerobios biológicos, en el cual el agua residual entra en una etapa de aireación, en la cual luego de un periodo de tiempo, se separa el lodo que se genera del agua tratada. También existen los procesos anaerobios los cuales transforman la materia orgánica en gases como metano, hidrógeno y dióxido de carbono.
- **Tratamientos terciarios:** Los tratamientos terciarios son los últimos tratamientos que se puede aplicar a las aguas residuales; con estos tratamientos el agua puede llegar a quedar disponible al consumo humano.

Estos procesos mejoran la calidad de los efluentes que se descargan a los cuerpos de agua sin poner en riesgo a los ecosistemas. Su objetivo es eliminar la materia orgánica y las sustancias recalcitrantes que no fueron oxidadas en el proceso secundario (Pantoja, 2015). Entre los tratamientos que más destacan está la Adsorción con carbono activado donde se puede absorber más del 98% de la materia orgánica presente (Silerio, 2016); la osmosis inversa, la cual, mediante un gradiente de presión, y con el empleo de una membrana de acetato de celulosa, retira el material soluble ya que evita su paso.

1.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada forman parte los tratamientos terciarios de agua residual. Son procesos fisicoquímicos diseñados para la remoción de compuestos orgánicos persistentes que son resistentes a los tratamientos convencionales químicos o biológicos. El objetivo principal de estos tratamientos es la remoción de los sabores y olores, la oxidación de microorganismos y la remoción de contaminantes orgánicos (Rivera, 2012). Estos procesos oxidativos de fase líquida consisten en sistemas continuos, donde se mezcla el agua residual con agentes oxidantes (normalmente conocidos como catalizadores) para la degradación completa por el radical hidroxilo generado "in situ". Estos procesos se utilizan principalmente en los efluentes generados por la industria, de hospitales, para la remoción de patógenos y residuos farmacéuticos en efluentes urbanos luego de un previo tratamiento, remoción de pesticidas, y de metales pesados (Silerio, 2016).

En los últimos años, se ha incrementado las investigaciones de utilizar AOPs combinados con tecnologías biológicas para tratar ciertas aguas residuales difíciles o imposibles de remover por procesos convencionales fisicoquímicos/biológicos y con el prometedor objetivo de reutilizar esa agua y contribuir con el cuidado medio ambiental (Gogate y Pandit, 2004; Mantzavinos y Psillakis, 2004).

Entre estos procesos encontramos la fotocátalisis heterogénea que se basa en la irradiación UV o solar, la ozonación, la reacción de Fenton (fotocátalisis homogénea), y oxidación de aire húmedo. Estos son similares entre sí por la participación del radical hidroxilo, ya que por su elevada reactividad los vuelve altamente inestables, esta es la

razón por la que se debe generar “in situ” por medio de reacciones químicas. La producción de radicales hidroxilo involucra ozono (O_3) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estas sustancias son de costos elevados, por lo tanto, se recomienda no utilizar este tipo de tratamientos a menos que no se pueda emplear métodos biológicos para degradar los contaminantes (Silerio, 2016). Existen otros métodos para la obtención de los radicales hidroxilo, mediante fotocátalisis homogénea (catalizador en la misma fase) y heterogénea (catalizador en diferente fase). En esta última, un semiconductor sólido (catalizador) interactúa con radiación UV que a su vez produce un par electrón / hueco, los cuales reaccionan con compuestos orgánicos y agua. El dióxido de Titanio (TiO_2) es el catalizador más usado. Al usar luz UV, sustituye energía a los compuestos químicos en forma de radiación, la cual es absorbida por moléculas reactivas que obtienen un estado excitado el cual permanece el tiempo necesario para generar reacciones (Esplugas y col. 2002).

Los radicales hidroxilo (OH) tienen baja selectividad y una alta reacción, atacando a la materia orgánica a relaciones de 106-109/milisegundo, volviéndolos muy útiles como oxidante en el tratamiento de aguas residuales (Andreozzi y col. 1999).

Las lagunas de estabilización son sistemas de tratamiento de residuales líquidos con estructura muy simple, en las que se llevan a cabo procesos de depuración natural altamente eficientes y muy complejos, aún no muy bien comprendidos; entre los que se encuentran : sedimentación, digestión, estabilización aeróbica y anaeróbica de parte de la carga suspendida y disuelta, fotosíntesis, floculación biológica ; procesos afectados por la temperatura, radiación solar, viento, lluvia, infiltración del agua del subsuelo hacia las lagunas y la percolación de agua de las lagunas hacia el subsuelo (Sáenz, 1985; Gloryna, 1973).

1.3. Fotólisis y Fotocatálisis

1.3.1. Fotólisis

La fotólisis es el proceso en el cual es posible degradar compuestos con el empleo de radiación UV (solar o artificial) con una longitud de onda de entre 200 – 400 nm. Al aplicar radiación UV, puede generar fenómenos de degradación por fotólisis directa o

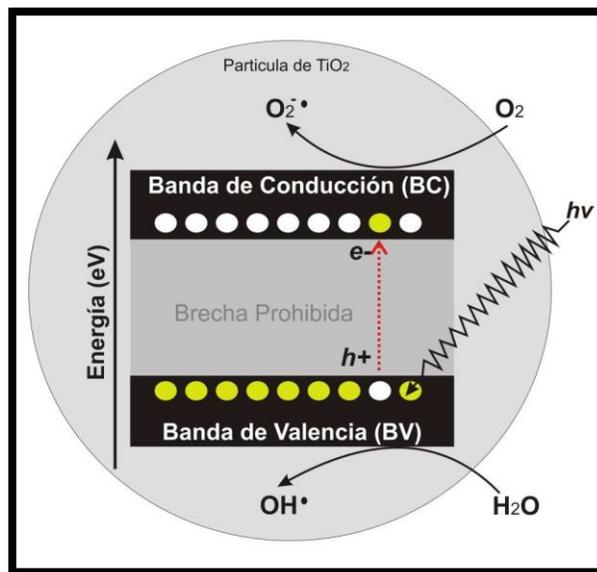
indirecta, en donde las moléculas entran en un estado de excitación al absorber la radiación, causando una ruptura de enlaces y, a su vez, la degradación o descomposición (directa); o por la generación de radicales altamente reactivos (indirecta) (Prados, 2009).

1.3.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea, es una tecnología que también involucra radiación UV (solar o artificial), similar a la fotólisis, pero esta involucra un agente de degradación (catalizador) quien acelera el proceso de degradación de la materia orgánica en el agua, hasta mineralizarlo o la producción de nuevos compuestos no tóxicos. Este es un proceso no selectivo el cual al emplearse para degradar varios compuestos complejos orgánicos (Miralles, 2011).

Esta tecnología utiliza el oxígeno del aire como medio oxidante y la radiación UV como activador de la reacción, por lo que es una tecnología muy amigable con el ambiente, además de que beneficia de gran manera los costos de operación y abre varias posibilidades para el desarrollo tecnológico de esta técnica (Salazar y González, 2008).

Los catalizadores utilizados para el tratamiento de aguas residuales pueden dividirse en dos tipos (Irigoyen, 2014): semiconductores, como óxidos y sulfuros; y compuestos orgánicos, complejos metálicos que tienen unas bandas de absorción considerables en el aspecto visible y en el intervalo de la radiación UV. El TiO_2 es un semiconductor (3.0 – 3.2 eV) (Asahi y col. 2001; Ohno y col. 2004; Kaariainen y col. 2009) de mayor demanda en el estudio de fotocatalisis por su capacidad de formación de especies reactivas del oxígeno, y puede ser activado a radiaciones menores a 400nm. Cuando se realiza la irradiación del semiconductor con luz de alta energía los fotones son absorbidos por los electrones y estos lo transforman en energía (excitación primaria) (Caballero, 2012). Una vez que la luz iguala o supera el valor de la banda prohibida o brecha de energía (gap), los electrones que están en la banda de valencia (BV) y que absorbieron los fotones, tienen la carga energética suficiente para migrar a la banda de conducción (BC) sobrepasando la banda gap (Figura 1).



Fuente: Caballero, 2012.

Figura 1. Proceso de fotocatalisis.

Esta migración del electrón (e^-) de la BV a la BC, genera un hueco o ausencia de electrones (h^+) en la BV, lo cual forma un par electrón/hueco (e^-/h^+), y es este quien reduce y oxida un adsorbato, formando un donador de electrones oxidado y un aceptor de electrones reducidos (Caballero, 2012).

Los h^+ pueden oxidar contaminantes o hasta el agua para generar radicales hidroxilo (OH^\bullet), mientras que el electrón (e^-) se encarga de reducir el oxígeno adsorbido en el catalizador.

1.3.3 Parámetros de degradación

La fotocatalisis heterogénea requiere de ciertos parámetros que se deben tomar en cuenta debido a que afectan la cinética de una reacción fotocatalítica (Herrmann y col. 2007):

- Cantidad de fotocatalizador
- Longitud de onda
- Cantidad de luz

- Cantidad de reactivo inicial
- Temperatura en condiciones extremas respecto a la temperatura ambiente ($T < -10^{\circ}\text{C}$ y $T > 80 - 100^{\circ}\text{C}$)

Como cualquier proceso, la fotocatalisis presenta ciertas desventajas, entre las principales se encuentra la radiación UV, ya la cantidad de radiación solar varia con respecto a la época del año y las condiciones climáticas diarias; y una mejor ingeniería para el proceso, debido a que es una tecnología relativamente nueva, continua en desarrollo.

El verano es una de las épocas que mayor intensidad de radiación presenta, por tanto, en esta época los fotocatalizadores tienen un mayor desempeño y mejor aprovechamiento de la luz solar (Obregón et al., 2012).

La fotocatalisis ha alcanzado un nivel pre-industrial, pero a pesar de esto, todavía no es posible el tratamiento de efluentes muy grandes. Un fotoreactor de tamaño considerable solo podrá realizar el tratamiento de algunos metros cúbicos de efluente por día (Irigoyen, 2014).

A pesar de esto, presenta varias ventajas (Herrmann, 2005):

- El TiO_2 presenta una estabilidad química en medio acuoso y un intervalo amplio de pH ($0 \leq \text{pH} \leq 14$)
- El TiO_2 tiene un precio bajo
- Los reactivos que se requieren para las reacciones son económicos
- Mineralización completa para muchos contaminantes orgánicos
- Se puede conectar con otras técnicas de tratamientos de agua

1.4. Industria Textil

Las empresas dedicadas a los textiles, por muchos años han aprovechado, de manera indiscriminada, los recursos naturales, provocando contaminación del agua y del aire, principalmente por los procesos de producción y servicios ineficientes, lo que ha provocado una disminución de agua limpia para diversos usos (GreenFacts, 2009).

La elaboración de productos textiles, involucra un gran número de operaciones unitarias las cuales utilizan muchas materias primas tales como el algodón, lana, nylon, y tintes o colorantes. En el proceso de teñido de las telas, genera efluentes acuosos que contienen varios contaminantes, entre ellos pueden ser materia inorgánica, almidón, peróxido, EDTA, enzimas, surfactantes, colorantes, metales pesados y otros compuestos orgánicos de diversa estructura. (Mansilla y col. 2001).

Los efluentes que se descargan son generados principalmente del desgomado (15%), descrude y macerado (20%), y del blanqueo, teñido y lavado (65%) (Bandala y col. 2002). Aproximadamente se producen 700.000 toneladas de tintes y colorantes al año, de estos entre el 10 y 15% son desechados en los efluentes de los procesos de teñido. Se estima que se generan entre 15 y 20 galones por libra de agua residual en instalaciones de teñido para la coloración reactiva y directa (Garcés y col. 2005). La industria textil es la mayor consumidora de colorantes sintéticos en la elaboración de sus productos.

Las descargas de estos efluentes son consideradas como amenaza para la vida acuática, debido a que disminuyen la penetración de luz, afectando directamente a la actividad fotosintética causando una disminución del oxígeno disuelto, también aportando materia orgánica a los cuerpos de agua (Reema y col. 2011).

1.4.1. Colorantes

Los colorantes pueden ser definidos como sustancias que tienen la capacidad de impartirle color a una fibra, sin verse afectado por factores como la luz, la temperatura y el jabón. Están conformados por más de un compuesto y tienden a ser aromáticos con grupos nitro, amino, hidroxilo, entre otros (Martínez, 2014).

Aproximadamente, en los años 2600 a.c. se empezaron a emplear el uso de los colorantes. Las antiguas civilizaciones las obtenían de diferentes fuentes naturales, principalmente de insectos y plantas para teñir sus prendas; este conocimiento pasó de generación en generación como un proceso casero. Pero acorde la civilización evolucionó, con el paso del tiempo y el desarrollo científico e industrial, el proceso de teñido se ha ubicado como uno de sectores más importantes. Más de diez mil

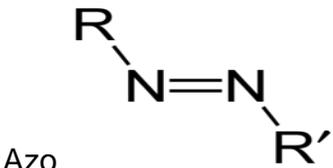
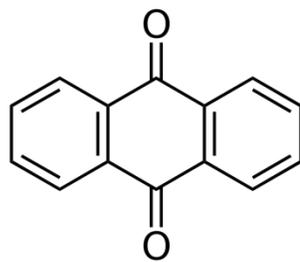
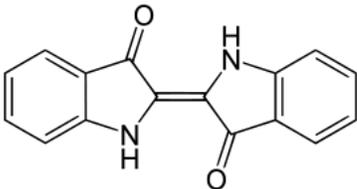
diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética, farmacéutica, entre otras (Cortázar–Martínez, 2012).

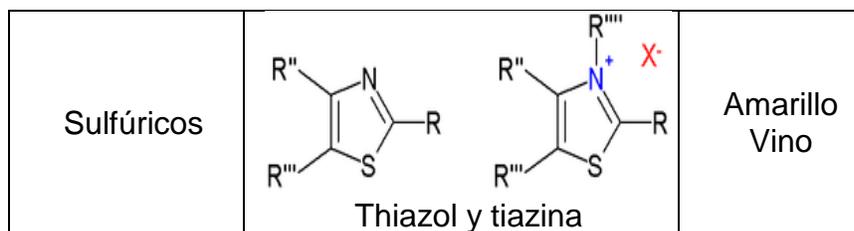
Debido a la gran variedad de colorantes utilizados en la industria textil, nace la necesidad de clasificarlos. De este modo, se pueden clasificar en dos grandes grupos: por su estructura química y por su método de aplicación.

1.4.2. Clasificación química

En esta clasificación se puede identificar los grupos cromóforos (grupos de átomos responsables del color) con mayor facilidad, por tal motivo a esta clasificación se la considera la más eficaz y adecuada para los colorantes. En la siguiente tabla (tabla 1) se observa los diferentes tipos de colorantes de acuerdo a su estructura química, donde destacan los de familia azoica, ya que son los más utilizados, además de algunos ejemplos de composiciones químicas.

Tabla 1 Clasificación Química de los colorantes

FAMILIA	GRUPO CROMÓFORO	GAMA DE COLORES
Azoicos	 <p>Azo</p>	Azul Amarillo
Antraquinonas	 <p>Antraquinona</p>	Amarillo Violeta
Indigoides	 <p>Índigo</p>	Azul Violeta



1.4.3. Clasificación por método de aplicación

Debido a que en la industria textil realizan el teñido de diferentes tipos de fibras (lana, algodón, nylon, poliéster, acetato de celulosa, etc.) esta clasificación resulta más apropiada ya que de esta manera pueden elegir el mejor tinte para cada tipo de fibra. En la tabla 2. observamos los colorantes utilizados para cada fibra:

Tabla 2 Clasificación de colorantes por método de aplicación

TIPO	FIBRAS	MÉTODO DE APLICACIÓN	GRUPOS CLOMOFOROS
Ácidos	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Normalmente para baños de tinte neutros a ácidos	Azo, antraquinona, trifenilmetano, nitro y nitroso
Básicos	Papel, poliacrilonitilos, nylon, poliéster y seda	Para baños de tintura básicos	Azo, trimetilmetano, antraquinona
Directos	Algodón, rayón, piel y nylon	Inmersión de la fibra en un baño con un electrolito. Forma enlaces de hidrógeno.	Azo
Dispersos	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos	En forma de presión coloidal con altas temperaturas y presión. Unión del colorante por interacciones dipolares	Azo, antraquinona y nitro
Mordaz	Lana, piel y algodón	Aplicado en conjunto con sales de Cr	Azo y antraquinona
Reactivos	Algodón, lana, seda y nylon	Los grupos reactivos del colorante reaccionan con los grupos funcionales de la fibra para enlazarse covalentemente bajo la influencia de la temperatura y el ph	Azo y antraquinona

Al azufre	Algodón y rayón		Estructuras indeterminadas
A la tina	Algodón, rayón y lana	Reducción con hidrosulfito de sodio, después de la impregnación se oxida	Antraquinona e índigos

Fuente: Castillo, 2015.

Aproximadamente, hasta un 50% de estos colorantes textiles son descargados en los efluentes residuales debido a su bajo grado de fijación en las telas (Cervantes, 2008). Estas descargas comprometen a las aguas superficiales y subterráneas cercanas a las industrias textiles tanto por las concentraciones y por el periodo de tiempo presentes en los ecosistemas.

Generalmente, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad, poseen estructuras muy complejas. La mayoría de estos colorantes son de origen sintético, muy solubles en agua, tienen una alta resistencia a la acción de agentes químicos y no son biodegradables. Estos organismos son comúnmente conocidos como recalcitrantes. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina. Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de estos compuestos (Bandala y col. 2002). Estos colorantes al no ser biodegradables, tienden a acumularse en los organismos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos (Al-Ghouti y col. 2010).

Por lo regular los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de tratamiento clásicos no son útiles en su remoción debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Mansilla y col. 2001).

1.4.4. Colorantes tipo Azo

Los colorantes de mayor uso en las textileras, con un 30% sobre el total, son colorantes de tipo azo, los cuales son usados para la coloración de las fibras de celulosa (Luciano y col. s/f). Estos colorantes pueden clasificarse en: ácidos, básicos, dispersos, directos y reactivos. La aplicación de este tipo de colorantes es muy variada y depende del proceso de teñido o estampado, pero en la mayoría de los casos se requiere aplicar

calor y un mordente (Luciano y col. s/f). Cabe mencionar que estos colorantes no se encuentran disponibles en la naturaleza, únicamente se puede obtenerlos por medio de síntesis química.

Los compuestos que presentan un enlace $-N=N-$ son denominados como azoderivados, compuestos azoicos o azocompuestos.

Estudios anteriores han reportado que estos colorantes pueden contener sustancias como ácido benzoico y ácido acetilsalicílico, las cuales pueden inducir alergias y reacciones asintomáticas en personas sensibles (Pereira, 2001). De igual forma encontramos que algunos de estos productos pueden ser carcinogénicos (Nilsson y col. 2006).

1.5 Colorante sintético azul índigo

El azul índigo es uno de los tintes naturales más antiguo que se conoce y se lo extraía por plantas de género indigofera. Es un colorante muy poco soluble en agua. Su fórmula química es $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (Wesenberg y col. 2003). Su principal aplicación industrial es en el teñido de la mezclilla (blue jeans). Su estructura química se muestra la siguiente figura:

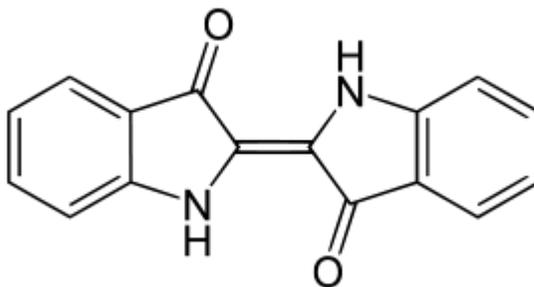


Figura 2. Estructura química del azul índigo.

En el siglo XIX, el índigo era un tema de gran importancia, debido a que se empleaba en grandes cantidades en el teñido de telas para uniformes militares, sin embargo, su obtención implicaba un grave problema ya que se realizaba mediante la extracción de la fuente natural. Este problema fue resuelto cuando el químico alemán Adolf Van Baeyer, sintetizó el índigo, obteniendo un color azul intenso y de bajo costo (Ball, 2004).

La primera síntesis de índigo fue a partir de o-nitrobenzaldehído, acetona, en una mezcla de hidróxido de sodio, hidróxido de bario y amonio. La hidrólisis produce glucosa e indoxil. Por exposición al aire, el indoxil se oxida a índigo. En este proceso, N-fenilglicina se trata con una mezcla alcalina de sodio y potasio que contiene hidróxidos de sodamida (Quintero & Cardona, 2012).

Por otro lado, la incorporación del colorante azul índigo natural a las fibras era un proceso complicado, debido a que la planta tenía que ser fermentada con orina, para posteriormente ser incorporada a las fibras y luego las fibras eran puestas bajo el sol para así poder adquirir el color azul (Sing de Ugaz, 1997). Actualmente es menos complicada la tinción de las fibras con el colorante azul índigo, ya que se obtiene sintéticamente, es mucho más puro que el natural y más estable a la luz, lo que permite que se ocupe menos el índigo natural (Macy, 1992; Yúfera, 1995).

1.5.1 Toxicidad del azul índigo

La toxicidad de azul índigo es poco conocido en la literatura, no obstante, se han realizado algunos estudios para conocer los efectos tóxicos de este colorante, sobre diversos organismos como ratas, perros y humanos (pruebas de inhalación y dérmicas), los resultados de estos experimentos demostraron no tener grandes efectos tóxicos y no generaron efectos crónicos en las dosis utilizadas (Ferber, 1987; Rannug y col. 1992).

Sin embargo, es importante tener claro que todas las sustancias son tóxicas dependiendo de la concentración y del tiempo de exposición. Un ejemplo de ello es el caso de intoxicación mortal en un niño de 3 años de edad, después de la administración de índigo con fines terapéuticos (para contrarrestar malestares estomacales), los investigadores reportan los riesgos de usar índigo como un remedio tradicional y de la necesidad de tener más estudios toxicológicos de esta sustancia para entender mejor su toxicidad (Berdai y col. 2012).

1.6 Colorante sintético azul de metileno (Cloruro de tetrametilitionina)

El azul de metileno es un colorante orgánico que tiene varios usos, entre ellos en medicina, en laboratorio como indicador, y en la industria textil. Su fórmula química es $C_{16}H_{18}N_3ClS$. En la industria textil se utiliza para la tinción de fibras de algodón, lana y seda. Es un colorante muy soluble en agua. Generalmente se encuentra en forma de cristales o polvo cristalino de color verde oscuro brillante. Su estructura se presenta a continuación:

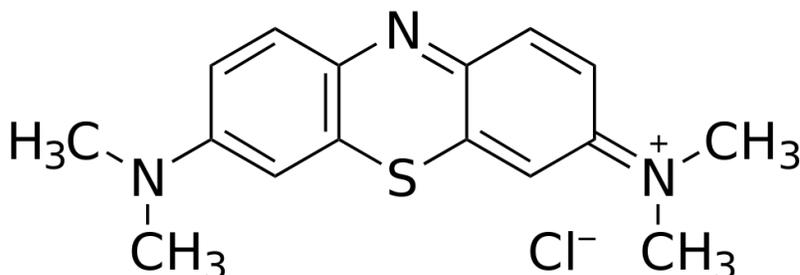


Figura 3. Estructura química del azul de metileno.

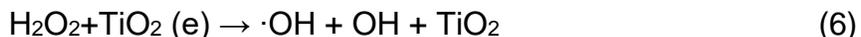
Este colorante no es considerado como tóxico, aunque puede tener diferentes efectos adversos en la salud tanto humana como en animales, principalmente quemaduras y de poder provocar enfermedades en la región de los ojos (Puentes, 2010). En bajas concentraciones, al contacto con la piel no provoca ninguna molestia ni presenta un riesgo. Por el contrario, al llegar a inhalarla genera dificultades en la respiración; cuando se ingesta puede causar sensación de quemadura, síntomas de gastritis, vomito, confusión mental y methemoglobinemia (Tan y col. 2008).

1.7 Mecanismo de degradación colorantes mediante fotocatalisis

Los colorantes utilizados en la industria textil son de origen sintético y de difícil degradación, lo que los convierte en compuestos recalcitrantes. Cuando los colorantes se encuentran en medio acuoso deben ser tratados por procesos físico-químicos para una mayor degradación. Entre los que más destacan se encuentran la ozonación, reactivo Fentom, carbón activado, fotoquímicos, entre otros (Robinson y col. 2001).

La mayoría de estos tratamientos presentan un alto costo de instalación y mantenimiento por lo que no se puede aplicar como un tratamiento habitual en pequeñas empresas (Davis y col. 2003).

La fotocatalisis, con TiO_2 como fotocatalizador, se encuentra dentro de los tratamientos fotoquímicos más efectivos en materia de degradación de colorantes sintéticos, ya que los colorantes orgánicos con cromóforos absorbentes de luz visible son capaces de fotosensibilizar semiconductores de TiO_2 . Para lograr convertir la molécula del colorante en sensibilizador y un sustrato para degradar, se le debe aplicar una carga en la banda de conducción del semiconductor para excitar y producir un radical del colorante oxidado. Este mecanismo funciona bajo irradiación visible los cuales se explican en las siguientes ecuaciones (Fang y col. 2009):



Esta ruta fotocatalítica es eficaz bajo energía lumínica ideal. Bajo este concepto entra perfectamente la luz solar la cual, además de tener la energía ideal, es gratuita e ilimitada. Cabe recalcar que para obtener un alto nivel de degradación las moléculas del colorante deben estar expuestas a la luz solar cuando esta sea proporcionada de

manera directa y preferentemente cuando el sol emita el mayor grado de radiación durante el día.

1.8 Cinética de reacción

1.8.1 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción es la velocidad con la que disminuye la concentración de un reactivo (A) dicho de otro modo, es el aumento de un producto (B) en el tiempo que ocurre la reacción, dado por la siguiente ecuación:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{+d[B]}{dt} \quad (8)$$

Por tanto, se menciona que la velocidad de una reacción química es una velocidad de descomposición de un reactivo o la velocidad en que se forma un producto. Las reacciones ocurren más rápido cuando los reactivos se encuentran en estado gaseoso o en solución. La velocidad, es máxima al inicio de la reacción, se reduce a medida que la reacción transcurre. Se ha encontrado que la velocidad de una reacción depende principalmente de la concentración de los reactivos, de manera que, mientras la concentración de A disminuye en el tiempo, también lo hace la velocidad de reacción (Avery, 2002), de la siguiente manera

$$v = \alpha [A]^n \quad (9)$$

Dónde n es conocida como *orden de reacción* y. Por tanto, la ecuación de velocidad relaciona la velocidad y la concentración, representada por la siguiente ecuación

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_v[A]^n \quad (10)$$

1.8.2 Orden de reacción

Este orden o número se obtiene de manera experimental y describe la manera en que la velocidad depende directamente de la concentración del reactante. Puede existir reacciones de orden 0, de primer orden o de segundo orden. Por tanto, una reacción de primer orden está dada por la siguiente ecuación

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_v[A] \quad (11)$$

1.8.3 Constante de velocidad

Esta constante proporciona una medida útil de la velocidad de una reacción química a una temperatura determinada. Para la constante de velocidad para una reacción de primer orden, la ecuación (11) puede escribirse de esta manera (Avery, 2002)

$$\frac{dX}{dt} = k_v(a - x) \quad (12)$$

O, lo que da igual a

$$\frac{dX}{(a-X)} = k_v dt \quad (13)$$

Al integrar la ecuación (13) se obtiene

$$-\ln(a - x) = k_v t + \text{Constante} \quad (14)$$

Dado que para un tiempo inicial, $x=0$, la constante es igual a $-\ln a$, su sustitución en la ecuación (14) da lugar a

$$k_v = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad (15)$$

Las unidades que maneja la constante es de tiempo⁻¹ y es utilizada en el método de sustitución, mientras que, para el método gráfico, se utiliza logaritmo base 10 en la ecuación (15), dando paso a

$$k_v = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad (16)$$

1.8.4 Tiempo de vida media

El tiempo de vida media de un reactivo es el tiempo necesario para que haya reaccionado la mitad de la concentración inicial del mismo. En reacciones de primer orden, la ecuación está dada por

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (17)$$

II. JUSTIFICACION

Actualmente, cada día el agua se vuelve el recurso más valioso sobre la Tierra. Por esto es necesario realizarle un correcto tratamiento antes de ser vertida en el ambiente o para poder darle otro uso.

En la industria textil se utilizan miles de m³ de agua en teñido de diferentes telas; una vez que se termina con el proceso de elaboración, el agua arrastra diferentes colorantes que no son capaces de desintegrarse de manera biológica y además son de difícil remoción por procesos que las industrias utilizan tradicionalmente como son las plantas de tratamiento ya que estas no suelen ser efectivas, y así las aguas son vertidas al ambiente con altas concentraciones de estos colorantes.

México es un gran productor de textiles, siendo el séptimo exportador de mezclilla en el mundo y el segundo proveedor de esta tela a su vecino, Estados Unidos. Los principales estados productores de textiles en el país son Durango, Puebla, Guanajuato y el Estado de México.

En estas industrias se generan cantidades importantes de aguas residuales ya que en esta se utilizan diversos tipos de colorantes sintéticos en sus etapas de producción, los cuales son considerados como compuestos recalcitrantes, debido a que no son de fácil remoción ni degradación.

El correcto tratamiento de las sustancias recalcitrantes se convirtió en una prioridad en materia de tratamientos de aguas residuales. Por esto, se han buscado diferentes métodos para tratar a este tipo de compuestos, y se presentan los procesos de oxidación avanzada, que son tratamientos terciarios de aguas residuales como alternativa, concretamente mediante fotocátalisis con radiación solar o artificial UV, en donde con la ayuda de un fotocatalizador, como el TiO₂, puede llegar a degradar este tipo de sustancias.

Por lo anterior, en este trabajo se proponen los procesos de fotólisis y fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como fotocatalizador, con radiación solar y UV artificial, como una posible solución en materia de degradación de colorantes usados en la industria textil, buscando beneficiar principalmente al ambiente, concretamente a los cuerpos de agua, al darle un correcto tratamiento a las aguas residuales de origen textil, para reducir la carga orgánica presente en este tipo de efluentes y así obtener un correcto reúso y adecuada descarga.

III. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Degradar colorantes de uso textil mediante fotólisis y fotocátalisis heterogénea, solar y UV, con el empleo de un reactor de placa plana con radiación solar natural y con un reactor con radiación UV artificial.

3.2 Objetivos específicos.

1. Determinar el efecto de la magnitud de pH y la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en la degradación del colorante de origen textil azul índigo, mediante fotólisis y fotocátalisis (con TiO_2), con radiación solar natural en un reactor de placa plana.
2. Determinar el efecto de la magnitud de pH y la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en la degradación del colorante de origen textil azul de metileno, mediante fotólisis y fotocátalisis (con TiO_2), con radiación UV artificial en un reactor UBE.
3. Construir un reactor piloto de concreto para procesos de fotólisis y fotocátalisis, con radiación solar natural, basado en un reactor de origen industrial.
4. Implementar las condiciones fisicoquímicas óptimas en la degradación del colorante de origen textil azul índigo mediante fotólisis y fotocátalisis solar en un reactor prototipo de concreto.

IV. HIPÓTESIS

Mediante procesos de oxidación avanzada, fotólisis y fotocatalisis, con TiO_2 como semiconductor, en condiciones de alta intensidad de radiación solar natural y UV-C artificial, y bajo condiciones fisicoquímicas óptimas, de magnitud de pH y dosis de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), es posible degradar los colorantes sintéticos de origen textil, azul índigo y azul de metileno.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Área de estudio

Los experimentos de fotólisis y fotocátalisis con radiación solar se realizaron en las instalaciones de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) Oriente de la ciudad de Durango, Durango, México, sus coordenadas geográficas son 24°01'24'' Norte y 104°36'39'' Oeste.

La parte experimental de fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial fueron realizados en la planta piloto del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua, de la Universidad de Salamanca, España.

5.2 Materiales

5.2.1 Reactivos

- Fotocatalizador: Dióxido de Titanio (TiO_2) - Fermont
- Fotocatalizador: Dióxido de Titanio (TiO_2) – Degussa P25
- Peróxido de Hidrógeno al 30% (H_2O_2)
- Agua destilada y des-ionizada
- Ácido Nítrico (HNO_3)
- Ácido Clorhídrico (HCl)
- Hidróxido de Sodio (NaOH)
- Colorante azul índigo
- Colorante azul de metileno

5.2.2 Otros Materiales

- Placas de vidrio esmerilado comercial como soporte del TiO₂ con un área de 1/10 m²
- Vasos de precipitados
- Materiales para construcción de reactor de concreto
 - Grava
 - Cemento
 - Arena
 - Varilla 3/8
 - Alambre recocido
 - Agua
 - Madera de pino
 - Aceite quemado
 - Clavos 2 pulg.

5.3 Equipo

- Espectrofotómetro HACH-DR 500
- Espectrofotómetro Beckman DU 520
- Digestor de DQO HACH-DRB200
- Compresor de aire
- Cronómetro
- Potenciómetro (pH-metro): ORION- Star A211
- Reactor fotocatalítico solar (manufacturado en base metálica) de 1/10 m²:
 - Altura de la base: m
 - Ancho: m
 - Largo: m

- Regadera del reactor fotocatalítico solar (tubo de PVC):
 - Diámetro interior: ½ pulgada
 - Largo: cm
 - Perforaciones de 0.085 en la parte central, en línea recta ubicadas sobre la placa de vidrio
 - Bomba de agua: comercial



Figura 4. Reactor de cama dura 1/10 m².

- Fotoreactor UV piloto
 - Tanque reservorio con capacidad de 200 L
 - Bomba de recirculación de 1 hp de potencia
 - Filtro para sólidos con tamiz de 50 micras
 - Rotámetro Tecfluid
 - Cuatro conos de acero inoxidable rigidizados en su contorno externo con varillas del mismo material, fijando en su estructura una malla de fibra de SiO₂, la cual soporta el catalizador de TiO₂
 - Envoltura tubular de vidrio en formato estrecho T5
 - Lámpara UV Philips (Longitud de Onda máxima: 253.7 nm)



Figura 5. Fotoreactor UV, CIDTA, Salamanca, España.



Figura 6. Lámpara para radiación UV.

5.4 Métodos

5.4.1 Impregnación de TiO₂ sobre placa de vidrio.

La impregnación del catalizador TiO₂ comercial de marca Fermont sobre la placa de vidrio esmerilado con un área de 1/10 m² se realizó mediante el siguiente procedimiento:

1. Limpieza del reactor y soporte de vidrio

Tanto el reactor como el soporte de vidrio esmerilado se lavaron cuidadosamente con agua para retirar cualquier desecho presente. Adicional, para la placa de vidrio utilizó una fibra para retirar la suciedad y rastro presente de catalizador impregnado para experimentos anteriores.

2. Impregnación de TiO₂ sobre el soporte

Para la superficie de 1/10 m² se pesaron 200 mg de TiO₂ de marca Fermont en una balanza analítica y se disolvieron en 5 ml de agua destilada; la solución se colocó en un compresor de aire para poder llevar a cabo la impregnación sobre el soporte de vidrio mediante aspersion directa.



Figura 7. Impregnación de TiO₂ en placa de vidrio esmerilado por aspersion directa.

5.4.2 Experimentos con radiación solar natural.

Las soluciones modelo utilizadas para cada experimento bajo radiación solar natural se realizaron con el colorante azul índigo artificial. Todos estos experimentos se realizaron en las instalaciones de la PTAR ubicada en la zona oriente de la ciudad de Durango, Dgo. Se siguieron los procedimientos detallados a continuación:

- Se pesó 60 mg del colorante y se aforó a 1 litro con agua destilada. Cada experimento se trabajó con volúmenes de 2 litros.
- Los experimentos para la degradación del colorante utilizado en la industria textil se realizó por Fotólisis y Fotocatálisis, con radiación solar, con Dióxido de Titanio como fotocatalizador; en un reactor de cama dura de 1000 cm². Una vez realizados todos los experimentos en este reactor, se repetirán en el reactor de concreto aquellos experimentos que presenten los mejores resultados y se comparará la eficiencia de degradación.
- Para fijar el fotocatalizador en la superficie de la placa de vidrio se siguió el procedimiento de Stintzing (2003), donde especifica la concentración del fotocatalizador en solución acuosa (2 gr/m²), ángulo de inclinación del reactor (20° debido a la latitud de Durango) y especificaciones técnicas de flujo laminar.

5.4.2.1 Fase experimental solar.

Se realizaron experimentos siguiendo un diseño factorial de 3*4*2 con covariables y mediciones repetidas, todos bajo condiciones ambientales similares, únicamente en días soleados con velocidades de viento bajas o nulas; dentro de un horario entre las 12:00 y 15:00 horas (debido a la radiación solar más alta durante el día en los meses), recirculando la solución con un flujo de 126 L/h (laminar). El pH se ajustó con NaOH y HNO₃ para los experimentos bajo niveles básico y ácido, respectivamente. Las muestras se analizaron por el método Hach para la determinación de DQO.

Los experimentos se desarrollaron con un volumen inicial de 2 L del colorante aforado con una concentración inicial de materia orgánica de entre 57 y 111 mg/L medidos a través de DQO durante un periodo de tiempo de 60 min, tomando muestras de 2 ml a diferentes tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 y 60 min. Se trabajó con los dos procesos previamente mencionados: Fotólisis y Fotocatálisis con cuatro dosis de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2): 0, 1, 5 y 10 mM (considerando 2.04 ml de H_2O_2 para 10 mM en soluciones de 2 L). Se adicionó el H_2O_2 después de la toma de muestra al tiempo 0 en cada experimento. Se trabajó bajo tres niveles de pH: Ácido (3.5), Neutro en valores entre (6.5) y Básico (9.2).

5.2.2.1 Análisis estadístico.

El diseño factorial de $2 \times 2 \times 3$ con covariables y mediciones repetidas que se siguió es el siguiente:

$$DQO_{ijklm} = \mu + P_i + M_j + pH_k + T_l + a * t_1 + b * t_2 + c * r + DQO_0 + (PpH)_{ik} + (TP)_{il} + (TM)_{jl} + (TpH)_{kl} + (TPpH)_{ikl} + E_{ijklm}$$

Dónde,

Factores:

P_i = Peróxido $i = 1, 2$,

M_j = Método (fotólisis, fotocatalisis) $j = 1, 2$

pH_k = pH $k = 1, 2, 3$

T_l = Tiempos $l = 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60$ min.

$m = 1, 2$ repeticiones

Variable dependiente: DQO final

Covariables:

t_1 = temperatura inicial

t_2 = temperatura final

r = radiación

DQO_0 = DQO inicial

E_{ijklm} = error m repeticiones

Los efectos de los factores y las covariables fueron evaluados mediante un análisis de covarianza (ANCOVA) con un $\alpha=0.05$. Para la diferencia de medias se determinó con la prueba LSD. Estos análisis se realizaron con el software SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).

5.4.2.3. Determinación de parámetros cinéticos

Se realizó el análisis de la degradación como una reacción de orden 1 ($n=1$) en donde la constante operacional (K_{op}) fue calculada por la siguiente formula:

$$\ln\left(\frac{DQO_0}{DQO_t}\right) = k_{op}t \quad (18)$$

Para la determinación del tiempo de vida media se utilizó la formula siguiente:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{op}} \quad (19)$$

5.4.3 Medición de la radiación solar en Victoria de Durango, Dgo.

Para la obtención de la radiación solar en la Ciudad de Durango, Dgo., durante los meses en los que se trabajó, se utilizó el promedio diario del sistema de monitoreo meteorológico y calidad del aire de la Secretaria de Recursos Naturales y Medio Ambiente (SRNyMA) del estado de Durango en la hora, día y mes de la elaboración de cada experimento de fotólisis y fotocátalisis solar. Para obtener mejores resultados para ambos procesos bajo radiación solar se corrieron los experimentos en las horas donde se presentó mayor radiación por m^2 (aproximadamente entre 12 – 3 pm).

5.4.4 Experimentación con radiación UV artificial

Los experimentos con radiación UV artificial se realizaron con el colorante comercial azul de metileno en la planta piloto del CIDTA, de la universidad de Salamanca, España. El procedimiento utilizado se especifica a continuación:

- Se preparó la solución pesando 1 mg del colorante azul de metileno y se disolvió en 50 L de agua para tener una concentración aproximada de 20 ppm.

- Los experimentos para la degradación de este colorante artificial se realizaron por fotólisis y fotocátalisis, con radiación UV, con Dióxido de Titanio como fotocatalizador sujetos en una malla de fibra de SiO_2 en un reactor piloto fotocatalítico UV del CIDTA, de la Universidad de Salamanca.

Cuando se obtuvieron los resultados de los experimentos se seleccionaron aquellos que presentaron una mayor eficiencia de degradación para repetirlos y compararlos.

5.4.4.1 Limpieza de los conos con material fotocatalítico

Se utilizaron cuatro conos con soporte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a los cuales, previo a su uso, se les dio un tratamiento de limpieza para retirar cualquier impureza en el soporte fotocatalítico, para que no influya en el proceso de fotocátalisis, de la siguiente manera:

- Cada cono se colocó en un vaso de precipitados de 1000 mL sumergido en agua destilada
- Se realizó un ajuste del pH con HCl hasta llegar a un pH ácido (3.0) y se dejó en agitación durante 24 horas.
- Finalizado el paso anterior, se volvió a realizar un ajuste de pH con hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH básico (11) y, de igual manera, se dejó en agitación otras 24 horas.
- Finalmente, transcurrido el tiempo, se retiran los conos del agua y se les da una limpieza final con agua.

Una vez que se tiene los conos limpios, se acomodan en serie verticalmente (figura 9) listos para poder ser utilizados.



Figura 8. Limpieza de conos con material fotocatalítico.



Figura 9. Soporte catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

5.4.4.2 Fase experimental UV

Se realizaron experimentos siguiendo un diseño factorial de $2 \times 2 \times 3$ con 1 covariable y 10 mediciones repetidas, todos ellos en condiciones similares, en un mismo fotocatalizador UV, con un flujo de recirculación de 1000 L/h.

El pH se ajustó con NaOH para los experimentos con soluciones en condiciones básicas; para soluciones en condiciones ácidas se ajustaron con HCl. Se analizó la eficiencia de degradación por espectrofotometría en un espectrofotómetro Beckman DU 520 y los mejores experimentos por espectrofotometría como por DQO basado en el protocolo proporcionado por el CIDTA.

Los experimentos se desarrollaron con un volumen inicial de 50 L de agua con una concentración inicial aproximada de 20 ppm. Todos los experimentos fueron desarrollados con una duración de 120 minutos (2 horas), analizando las muestras en términos de absorbancia a diferentes tiempos (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 min) leyendo cada muestra en una longitud de onda de 670 nm.

Para el cálculo de la concentración del colorante de origen textil azul de metileno se realizó curva de calibración con una $r^2 = 0.9963$ (figura 10).

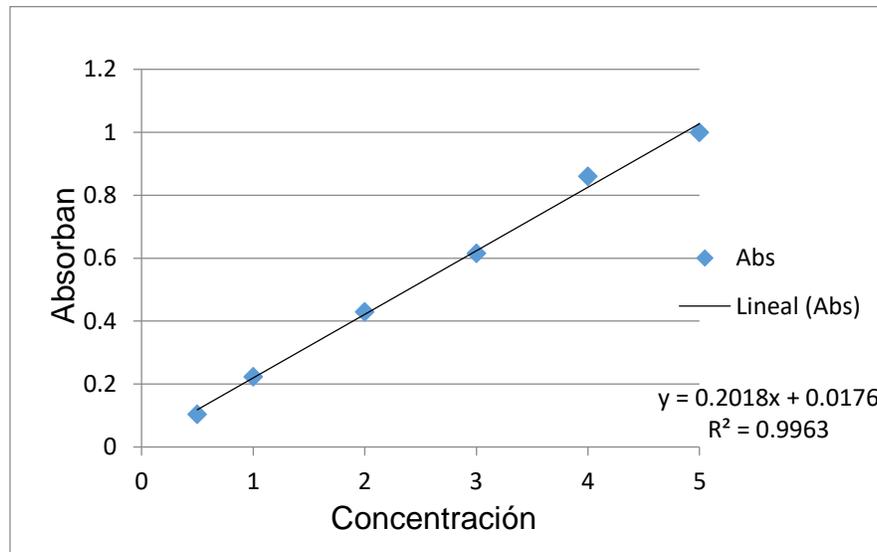


Figura 10. Curva de calibración para detección de concentración del colorante azul de metileno.

Se trabajó bajo los procesos anteriormente mencionados: fotólisis (sin material fotocatalítico) y fotocátalisis (con TiO_2 sujeto en una malla de SiO_2). El reactor utilizado es de flujo cerrado en donde cuenta en su estructura con tanque reservorio con capacidad de 200 L; la solución es impulsada por una bomba con potencia de 1 hp en donde se contrala el flujo con un Rotámetro Tecfluid ajustando el flujo a 1000 L/h. En los experimentos de Fotocatálisis se desarmó el reactor para poder colocar los conos con el material fotocatalítico. La temperatura fue medida con un ph-metro y controlada con el sistema de enfriamiento con el que cuenta la estructura del reactor. Se utilizaron dos dosis de (H_2O_2): 0 y 1 mM (considerando 5 ml de H_2O_2 para 1 mM en soluciones de 50 L). Se adicionó el H_2O_2 después de la toma de muestra al tiempo 0 en cada experimento. Los experimentos se realizaron bajo tres niveles de pH: Ácido (3.5), Neutro (7) y Básico (9).

5.4.4.3 Análisis estadístico

Se implementó el diseño factorial de $2 \times 2 \times 3$ con 1 covariable y 10 mediciones repetidas de la siguiente manera:

$$Absijklm = \mu + P_i + M_j + pH_k + T_l + Abs_0 + (PpH)_{ik} + (TP)_{il} + (TM)_{jl} + (TpH)_{kl} + (TPpH)_{ikl} + E_{ijklm}$$

Dónde,

Factores:

P_i = Peróxido $i = 1, 2$

M_j = Método (fotólisis, fotocátalisis) $j = 1, 2$

Ph_k = pH $k = 1, 2, 3$

T_l = Tiempos $l = 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120$ min.

$m = 1, 2$ repeticiones

Variable dependiente: Absorbancia final

Covariables:

Abs0 = Absorbancia inicial

Eijklm= error m repeticiones

Los efectos de los factores y la covariable fueron evaluados mediante un análisis de covarianza (ANCOVA) con un $\alpha=0.05$. Para la diferencia de medias se determinó con la prueba LSD. Estos análisis se realizaron con el software SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).

5.4.4.4. Determinación de parámetros cinéticos

Asimismo, como para los experimentos con radiación solar natural, se realizó el análisis de la degradación como una reacción de orden 1 ($n=1$) en donde la constante operacional (K_{op}) fue calculada por la siguiente formula:

$$\ln\left(\frac{DQO_0}{DQO_t}\right) = k_{op}t \quad (20)$$

Y de igual manera, para la determinación del tiempo de vida media se utilizó la formula siguiente:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{op}} \quad (21)$$

5.4.5 Reactor piloto de concreto

5.4.5.1 Ficha Técnica

El reactor de concreto fue construido en las instalaciones de la PTAR – Oriente de la Ciudad de Durango, concretamente a un lado del Museo del Agua, en base a un reactor usado en la industria textil (Stintzing, 2003) (Ver ANEXO 3) de la siguiente manera:

- Se encuentra sobre un firme o plancha con un área de 16 m² de concreto con un $f'c=100$ kg/cm².
- El reactor se elaboró con concreto con un $f'c=250$ kg/cm², armado con varilla de 3/8 a cada 20 cm en ambos sentidos.

- Cuenta con una inclinación de 30° , teniendo en su punto más alto una altura de 1.20 m y en el más bajo 0.3 m
- Está orientado hacia el sur (por la latitud en la que se encuentra en la Ciudad de Durango)
- Tiene un largo total de 1.25 m y un ancho total de 2.30 m
- Se elaboró con dos áreas de superficie de contacto separadas, cada una posee 1 m²: en donde una superficie será únicamente para experimentos para fotólisis (sin catalizador) y la otra únicamente para fotocátalisis (con catalizador)

5.4.5.2 Construcción del firme o plancha

Previo a la construcción del reactor se realizó el firme o plancha que sirve como superficie para el mismo. Esta plancha se construyó en base a los siguientes pasos:

- Se hizo el trazo orientado hacia el sur con un área de 4m de largo por 4m de ancho (16 m²). Una vez elaborado esto se prosiguió con la nivelación del terreno.
- Se compactó el terreno mediante un pisón de mano, esto con la finalidad de evitar un posible hundimiento del firme.
- En seguida se cimbró la frontera del espacio que delimitó el firme con madera de pino.
- Una vez acabado esto, se procedió a medir la dosificación de arena, grava, cemento y agua para obtener un concreto con un $f'c=100 \text{ kg/cm}^2$
- Se realizó la mezcla de concreto, se colocó y se le dio el acabado final al firme, mediante una llana.
- Se dejó reposar durante un día completo y finalmente se realizó el curado con agua para que quede listo para construcción del reactor.



Figura 11. Delimitación del área del firme (16m^2) con madera de pino.



Figura 12. Nivelación del terreno del área del filme.



Figura 13. Vertimiento del concreto con $f'c=100 \text{ kg/cm}^2$ para el firme.

5.4.5.3 Construcción de la estructura del reactor

Una vez que se tiene listo la plancha de concreto, que sirve como superficie del reactor de concreto, este se construyó siguiendo los siguientes pasos:

- Se cortó la madera de acuerdo a las dimensiones del proyecto, posteriormente se impregnó con aceite quemado para evitar que el concreto se adhiera a la madera, al momento de descimbrarlo.
- Luego se armó la estructura, con varilla de 3/8 amarrándola con alambre recocido.
- Se prosiguió con la dosificación de arena, grava, cemento y agua, para obtener un concreto con un $f'c= 250 \text{ kg/cm}^2$
- Se realizó la mezcla de concreto la cual fue vaciada en la estructura previamente armada.
- Se procedió a realizar el aplanado del concreto de la estructura del reactor, con finalidad de dejar las superficies de contacto con acabado liso.
- Esta estructura se dejó reposar durante dos días completos para poder realizar el curado con agua y el descimbrado.

- Finalmente, en una de las superficies de 1 m^2 se le hizo un acabado rugoso utilizando un disco de desgaste con punta de diamante. En esta sección se le dio este tipo de acabado para que pueda ser utilizado como soporte del catalizador.



Figura 14. Cimbrado de la estructura para el reactor de concreto.



Figura 15. Vertimiento de concreto con $F'c=250 \text{ kg/cm}^2$ en la estructura del reactor.



Figura 16. Curado final del concreto de la estructura del reactor.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Radiación solar para los meses de trabajo

Como se mencionó en la sección anterior, los datos para la radiación solar se obtuvieron mediante el promedio diario del sistema de las estaciones de monitoreo meteorológico y calidad del aire de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente (SRNyMA) del estado de Durango en el tiempo de cada experimento. La mayoría de los experimentos se desarrollaron en los meses de marzo a julio del 2017 y los últimos se hicieron en el mes de marzo del 2018.

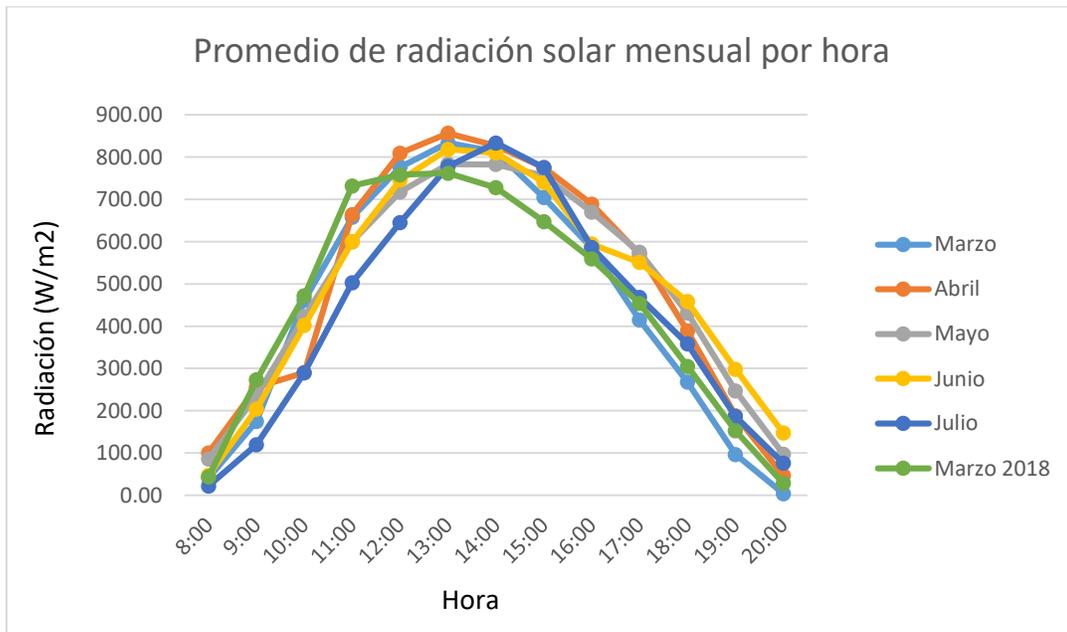


Figura 17. Promedio de radiación solar mensual por hora

En la gráfica 17., se observa el comportamiento promedio de la radiación en el transcurso del día para cada uno de los meses en los cuales se realizaron los experimentos en materia de degradación del colorante sintético azul de metileno. Obteniendo así un promedio mensual mayor para el mes de abril del 2017 con 816.89 W/m² y en el menor de los casos fue para el mes de marzo del año 2018 con 723.59 W/m² (ver tabla 3) donde las mejores horas de trabajo fueron entre las 12 y 15 horas,

cuando se alcanzó la mayor incidencia de radiación. Cabe resaltar que el promedio mensual no indica la radiación real para el día ni la hora en que se corrieron los experimentos. Cada experimento bajo radiación solar se desarrolló con una radiación mayor a 800 W/m² (ver ANEXO 1).

Tabla 3 Radiación promedio mensual para Durango, Dgo. 2017 - 2018

Mes	Radiación (W/m ²)
Marzo	781.89
Abril	816.89
Mayo	760.07
Junio	778.59
Julio	758.06
Marzo-2018	723.90

6.2 Degradación de colorante azul índigo por fotólisis y fotocátalisis heterogénea con radiación solar natural

6.2.1 ANCOVA

Tabla 4 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra para colorante azul índigo, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).

Parámetros	Tiempo de tomas de muestras (T)						
	5	10	15	20	30	45	60
P	0.29	0.6355	0.5685	0.3807	0.7886	0.8662	0.1457
pH	0.1545	0.3148	0.1102	0.3592	0.1631	0.1417	0.0594
H ₂ O ₂	0.03	0.0808	0.0572	0.1603	0.0876	0.207	0.1064
DQO0	0.0521	0.1201	0.0511	0.8497	0.5432	0.3928	0.6106
t1	0.1495	0.876	0.158	0.8745	0.3287	0.1765	0.4499
t2	0.1254	0.2654	0.0601	0.7283	0.1312	0.0895	0.0728
Rad	0.4206	0.6476	0.2899	0.796	0.7307	0.9992	0.3215

P=Proceso de Oxidación Avanzada, pH= Potencial de hidrógeno, H₂O₂= Peróxido de hidrógeno, DQO0= DQO inicial, t1= temperatura inicial, t2= temperatura final, rad= Radiación promedio en el tiempo del experimento.

Se realizó el análisis de covarianza (tabla 4) en donde se aprecia la diferencia de medias en los diferentes tiempos de toma de muestras no es significativa con respecto

al Proceso de Oxidación Avanzada, sin embargo, en los tiempos 5, 10, 15, 20 y 30 la media de fotocátalisis fue superior a la media de fotólisis.

Para el factor de pH, no se encontraron diferencias significativas. Únicamente en el tiempo 60 el pH ácido fue diferente de básico, mientras que el pH neutro no presenta diferencia con ninguno de los dos (ver figura 18.). En los tiempos 10, 30, 45 y 60 el pH básico es mayor, seguido por el pH neutro y por último el pH ácido. En este mismo tiempo el valor de la media del pH ácido fue menor que al de los otros 2. Asimismo, en los tiempos 5 y 15 de tomas de muestras, el nivel más alto fue para el pH Básico, sin embargo, en estos tiempos el pH ácido resultó segundo y el pH neutro en tercero. Estos resultados confirman lo reportado por Abarca (2017) y Ahmed, et. al. (2011), donde mencionan que la influencia del factor pH es de importancia para la degradación de contaminantes orgánicos.

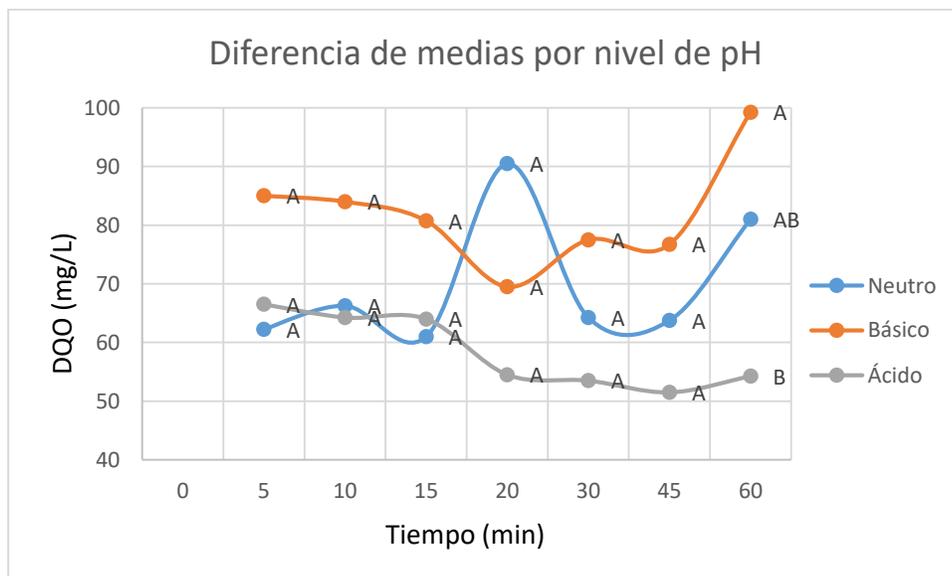


Figura 18. Diferencia de medias por nivel de pH para colorante azul índigo

En el factor H_2O_2 solo encontró diferencias significativas en el tiempo 5, sin embargo, en todas tomas de muestras la adición de 1 mM fue superior a la dosis de 0 mM (sin dosis), lo cual demuestra lo presentado por Rubiano y col. (2005), donde indica que la adición de H_2O_2 es de gran importancia para tener una mayor actividad fotocatalítica.

Para la primera covariable que es el DQO0 (inicial) no se obtuvo diferencia significativa en ninguno de los tiempos. Cabe resaltar que, en la mayoría de los casos, los valores de esta covariable, fueron muy similares.

En el caso de la siguiente covariable, temperatura inicial, tampoco se encontraron diferencias significativas. Malato y col. (2009), describe que en sistemas fotocatalíticos, para la activación fotónica no es necesario tener altas temperaturas, sino que resulta de mejor manera al estar a una temperatura ambiente (25 °C).

Las últimas covariables, temperatura final y radiación solar, tampoco se observan diferencias significativas, debido a que los experimentos se desarrollaron bajo condiciones ambientales similares.

Estos análisis se realizaron con el software de análisis estadístico SAS® Studio 9.0 (Edición Basic) (ver ANEXO 1).

Se realizaron los experimentos con el colorante sintético textil azul índigo, tanto por fotocatalisis solar, como fotólisis solar con una radiación solar similar. El colorante fue tratado por ambos procesos en todos los niveles de pH (3.5, 6.5 y 9.2) y con todas las dosis de H₂O₂ (0 y 1 mM). El proceso de fotocatalisis muestra una degradación del colorante textil azul índigo bajo todos los niveles de pH, siendo más efectivo bajo condiciones de pH básico. Mientras que el proceso de fotólisis únicamente se observa una degradación en condiciones de pH ácido con adición de H₂O₂, y nunca bajo condiciones de pH neutro o básico sin adición de H₂O₂. Además, indica lo reportado por Abarca (2017) donde los resultados presentados fuera de un pH ácido, en ambos procesos, al agregar una dosis de H₂O₂ produce un incremento de concentración a medida que avanza el tiempo.

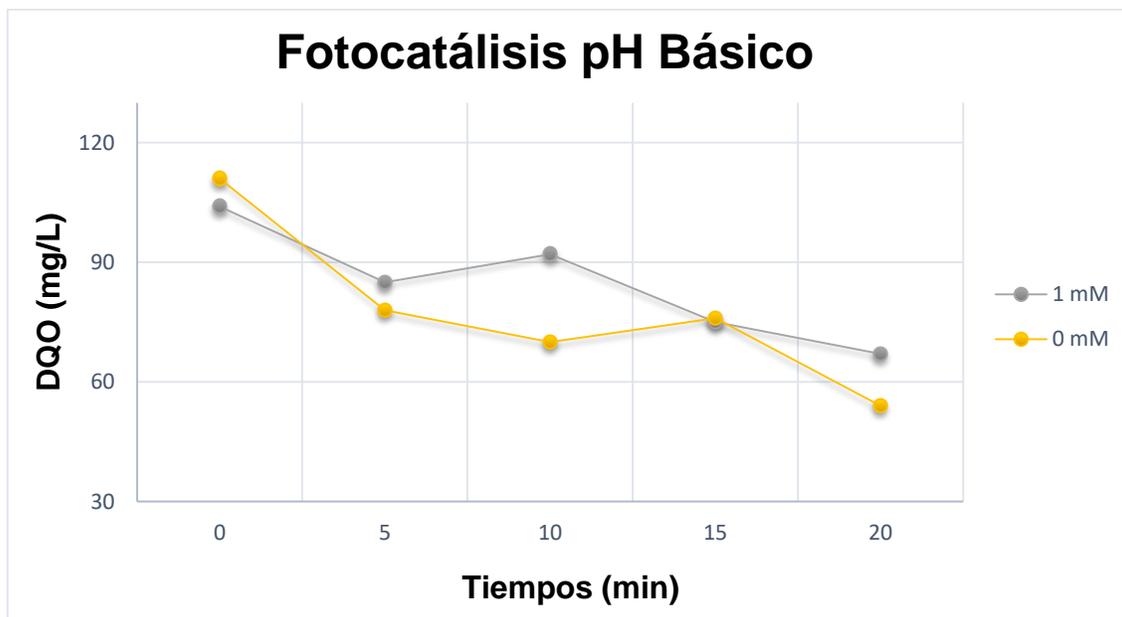


Figura 19. Comportamiento de la degradación del colorante azul índigo por fotocátalisis solar en pH básico.

En los experimentos por fotocátalisis solar bajo pH neutro no se encontró ningún resultado de interés para ninguna de las dosis de 0 mM y 1 mM de H₂O₂. En la figura 19., se muestra el nivel de degradación para los experimentos bajo pH Básico (9.2) con adición de 1 mM y 0 mM, obteniendo una degradación eficiente de 35.57% y 51.35%, respectivamente, en tan solo 20 minutos de cada experimento.

Los experimentos tratados con un pH ácido (3.5) y con dosis de 1 y 0 mM de H₂O₂ (figura 20.) se obtuvieron porcentajes de degradación de 41.59 y 46.52% respectivamente. Aunque bajo condiciones ácidas se logró degradar buena parte del azul índigo, el mejor experimento para fotocátalisis solar se obtuvo en condiciones de pH básico.

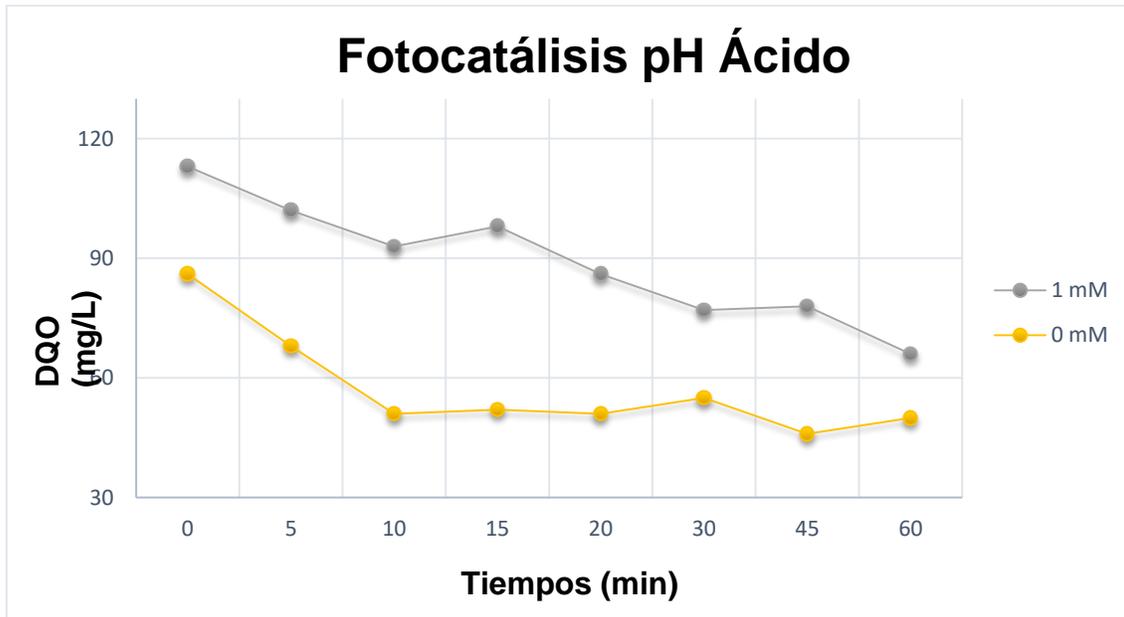


Figura 20. Comportamiento de degradación del colorante azul índigo por fotocátalisis solar en pH ácido.

Al obtener estos resultados, se prosiguió a realizar un experimento con un diferente fotocatalizador (TiO_2 Degussa P25) para comparar la eficiencia de un catalizador con respecto al otro. Se tomó como referencia el experimento que presento el mayor porcentaje de degradación en fotocátalisis solar ($\text{pH} = 9.2$ y sin adición de H_2O_2), en donde al correr un experimento por 60 minutos utilizando el fotocatalizador TiO_2 Degussa P25 se obtuvo una buena degradación del colorante textil azul índigo (51.89%), muy similar a la obtenida con el fotocatalizador Fermont (51.35%).

Los experimentos con el colorante textil azul índigo desarrollados por el proceso de fotólisis solar no se encontraron resultados de importancia en ningún caso con dosis de 0 mM de H_2O_2 , así como tampoco bajo condiciones de pH neutro o básico. Asimismo, en la figura 21., se observa que, para el colorante azul índigo, no se obtuvo un resultado de interés en condición de pH ácido y sin adición de H_2O_2 . Por el contrario, se obtuvo un muy buen nivel de degradación en las mismas condiciones de pH, pero con adición de 1 mM de H_2O_2 , obteniendo un porcentaje de degradación de 61.78%, siendo este el mejor resultado bajo condiciones de radiación solar natural para el colorante sintético textil azul índigo.

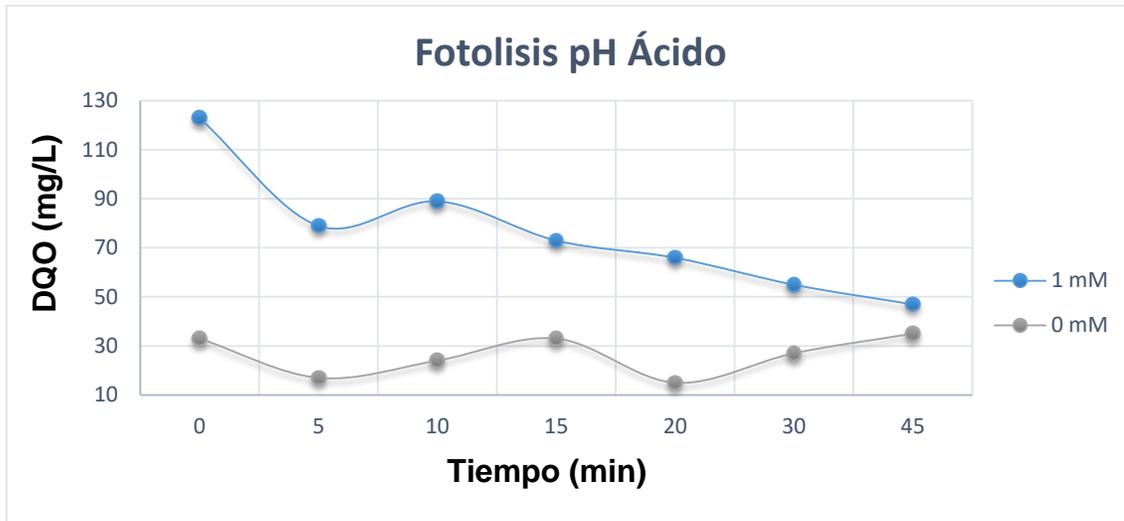


Figura 21. Comportamiento de degradación del colorante azul índigo por fotólisis solar en pH ácido.

Con esto se continuará con la siguiente parte de la experimentación, la cual implica la repetición de los mejores experimentos en el reactor piloto de concreto y, asimismo, tomando estas condiciones como referencia para la degradación del otro colorante (azul de metileno) en el reactor piloto con radiación UV artificial del CIDTA de la Universidad de Salamanca.

6.2.2 Cálculo de cinética de reacción

Se realizó el cálculo de la cinética de reacción como se indicó en la sección anterior de materiales y métodos, determinando para este estudio una cinética de orden 1 ($n=1$) con respecto a la reducción de concentración inicial del colorante de origen textil azul índigo, la cual fue tomada como covariable en el diseño experimental de $2 \times 2 \times 3$ con covariables y mediciones repetidas. La constante operacional del proceso (K_{op}) fue analizada para cada experimento donde se presentó degradación del colorante con respecto a la concentración inicial, la cual se obtuvo bajo pH ácido y básico, así mismo utilizando dosis de 1 mM de H_2O_2 y sin dosis (0 mM). Estos resultados son concuerdan con lo reportado por Abarca (2017) y Morones y col. (2016), en materia de degradación de compuestos recalcitrantes presentes en aguas de origen industrial. Los resultados se obtuvieron con el paquete estadístico Statistic 7.

Tabla 5 Constantes operacionales calculadas para el proceso de degradación de colorante azul índigo, por fotólisis y fotocátalisis solar, a diferentes niveles de pH y distintas dosis de H₂O₂.

H ₂ O ₂	pH	Fotólisis			Fotocátalisis			Prueba t-Student		
		K _{op} (min ⁻¹)	Degradación (%)	T _{1/2} (min)	K _{op} (min ⁻¹)	Degradación (%)	T _{1/2} (min)	T crítica	T calculada	p
0 mM	6.5	0.0166	22.85	41.7196						
	9.2				0.0495	51.35	13.9864			
	3.6				0.0103	46.51	66.8129			
1 mM	6.5	0.0230	30.3	30.1082	0.0269	34.72	25.6766	2.4469	-5.9105	0.001043
	9.2	0.0141	20	48.8792	0.0200	35.57	34.5000	2.3646	-6.5318	0.000324
	3.6	0.01905	61.78	36.3750	0.0080	41.59	86.0107	2.1603	-7.8571	0.000003

min= minutos, pH= Potencial de hidrógeno, H₂O₂= Peróxido de hidrógeno, mM= milimoles, K_{op}= Constante operacional, p= significancia, T_{1/2}= Tiempo de vida media.

En la tabla 5, se puede observar las K_{op} para todos los experimentos en donde existió un grado de degradación del colorante textil azul índigo, así también como el porcentaje de degradación en cada experimento y el tiempo de vida media para cada uno.

La mejor constante operacional (K_{op}= 0.0495 min⁻¹) se obtuvo en el experimento realizado por fotocátalisis solar, se obtiene en los primeros 20 minutos de reacción de la degradación del colorante sintético textil azul índigo, sin agregar dosis de H₂O₂ y en pH básico, alcanzando una degradación de 51.35% del contaminante.

Asimismo, se puede observar las K_{op} en los experimentos bajo fotólisis solar con dosis de 1 mM de H₂O₂ y bajo pH neutro (K_{op}= 0.0230) y ácido (K_{op}= 0.0190) son de consideración, y en donde bajo este último pH se aprecia el mayor porcentaje de degradación (61.78%).

De igual manera podemos observar las K_{op} en experimentos desarrollados bajo fotocátalisis solar, y con dosis de 1 mM de H₂O₂, en niveles de pH neutro (K_{op}= 0.0269) y básico (K_{op}= 0.0200) son muy buenas. A pesar de esto, bajo estas condiciones de

dosis de H_2O_2 y pH correspondientes, se alcanzó una degradación inferior a las previamente detalladas.

Además, podemos observar la comparación de las constantes operacionales realizada bajo la prueba t-Student, en donde en todos los casos que se pudieron comparar al existir degradación bajo los tres niveles de pH, con dosis de H_2O_2 , y en ambos procesos de oxidación avanzada, existe diferencias significativas. Se obtienen muy buenos porcentajes de degradación por ambos procesos, sin embargo, debemos considerar la adición de H_2O_2 y el nivel de pH en el que se desarrolla la degradación.

6.3 Degradación de colorante sintético azul de metileno por fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial

6.3.1 ANCOVA

Los resultados del ANCOVA desarrollado para el colorante sintético textil azul de metileno (ver tabla 6) muestra que existen diferencias significativas en los tiempos 5 y 10 con respecto a los procesos de Fotólisis y Fotocátalisis con radiación UV artificial emitida por lámpara, siendo, en todos los casos, mayor la media de fotocátalisis.

Asimismo, en el factor pH, se encontraron diferencias significativas en el tiempo 5 y 10 (ver figura 22). En la mayoría de los tiempos de toma de muestras (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 y 90) la media del pH ácido fue superior a la siguiente que fue para pH básico y por último pH neutro, siguiendo siempre ese orden. Únicamente en la última toma de muestra (120) la media de pH básico fue superior a la media de pH ácido, pero la de pH neutro siempre fue inferior a las dos. Esto comprueba lo detallado en el estudio previo con azul índigo, el nivel del pH juega un papel importante en la degradación de estos tipos de contaminantes recalcitrantes.

Para el factor H_2O_2 se encontró diferencias significativas solamente en el tiempo 5. A pesar de esto, la media de la dosis de H_2O_2 de 1 mM, fue superior en la toma de muestras en los tiempos 5, 10, 15, 20 y 30, mientras que, para los tiempos restantes, la media de los experimentos realizados sin adición de H_2O_2 fue superior. Esto comprueba lo ya presentado en el estudio anterior con el colorante azul índigo, donde

se indicó que la adición de H_2O_2 es de importancia para obtener una mayor actividad fotocatalítica.

Existieron diferencias significativas en todas las interacciones de los factores únicamente en el tiempo 5, mientras que en el tiempo 10, solo se observa diferencia significativa en la interacción de los factores de proceso de oxidación avanzada con adición de H_2O_2 , esto quiere decir, que existe diferencia significativa al tratar el colorante de origen textil azul de metileno bajo ambos procesos, en los tres diferentes niveles de pH y con las dos dosis de H_2O_2 .

Para la covariable analizada que fue la concentración inicial analizada en términos de absorbancia, solo se presentó diferencia significativa en el tiempo 5, esto es debido a que, en todos los casos los valores de esta covariable, fueron muy parecidos entre sí.

Estos análisis se realizaron con el software de análisis estadístico SAS® Studio 9.0 (Edición Basic) (ver ANEXO 2).

Tabla 6 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra para colorante azul de metileno, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).

Parámetros	Tiempos de toma de muestras (t)									
	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120
P	0.018	0.023	0.184	0.080	0.246	0.147	0.429	0.301	0.172	0.497
pH	0.021	0.046	0.226	0.121	0.432	0.330	0.697	0.855	0.72	0.793
H_2O_2	0.023	0.060	0.373	0.55	0.841	0.469	0.398	0.253	0.135	0.401
P*pH	0.030	0.052	0.241	0.127	0.386	0.286	0.589	0.547	0.294	0.661
P* H_2O_2	0.015	0.044	0.157	0.085	0.328	0.170	0.375	0.238	0.136	0.577
pH* H_2O_2	0.031	0.097	0.284	0.203	0.544	0.298	0.487	0.344	0.198	0.598
Abs0	0.032	0.059	0.127	0.067	0.270	0.142	0.308	0.221	0.125	0.546

P=Proceso de Oxidación Avanzada, pH= Potencial de hidrógeno, H_2O_2 = Peróxido de hidrógeno, Abs0= Concentración inicial.

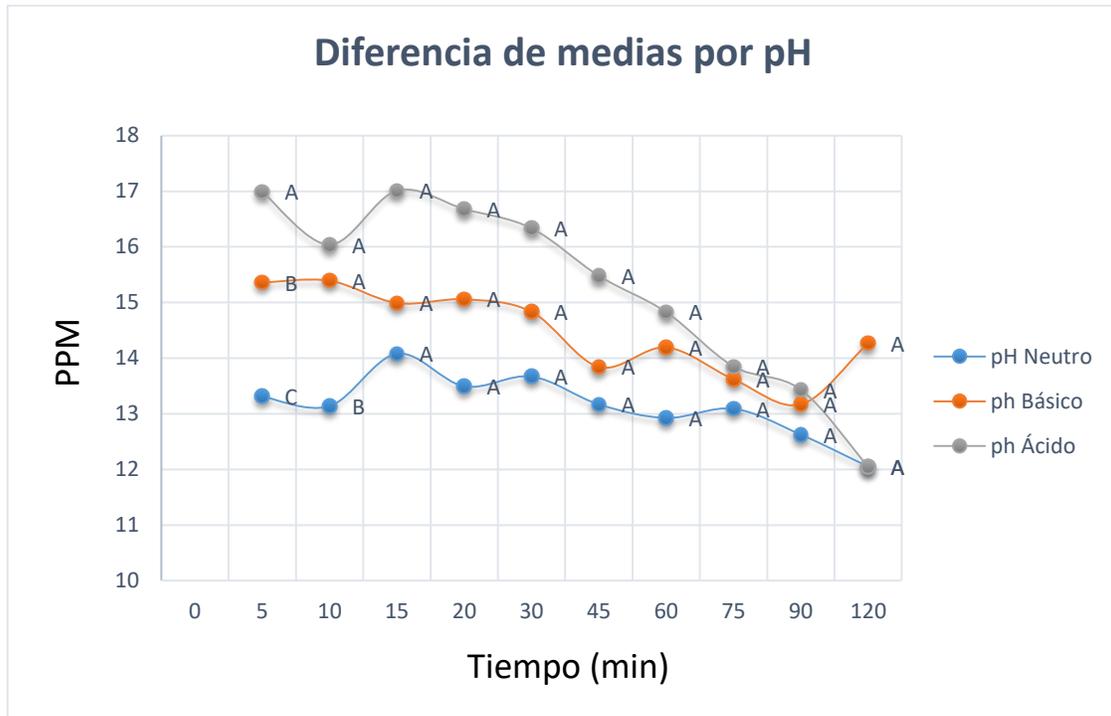


Figura 22. Diferencia de medias por nivel de pH para colorante azul de metileno

Los experimentos se realizaron con el colorante azul de metileno en solución acuosa en la planta piloto del CIDTA, de la Universidad de Salamanca. Se trabajó con dosis de 1 y 0 mM (sin dosis) de H_2O_2 bajo los procesos de Fotólisis y Fotocatálisis con radiación UV artificial emitida por lámpara, tomando como referencia los resultados obtenidos previamente con radiación solar y con el colorante azul índigo.

Se obtuvieron porcentajes de degradación en ambos procesos, fotólisis y fotocátalisis, pero, a diferencia del colorante azul índigo, solo se pudo observar porcentajes de degradación cuando se trabajaron con dosis de 1 mM de H_2O_2 y nunca para los experimentos realizados sin adición de H_2O_2 . Esto comprueba lo presentado obtenido en el estudio anterior al tratar materia orgánica en procesos de oxidación avanzada y con adición de H_2O_2 es importante para la obtención de mayores porcentajes de degradación.

Los experimentos que se trabajaron bajo dosis de 1 mM de H_2O_2 y en condiciones de pH ácido (3.5) presentaron una mayor degradación del colorante al cabo de 120 minutos (duración de cada experimento), tanto en fotólisis como en fotocátalisis. En la

figura 23., se observa el comportamiento del colorante sintético textil azul de metileno en bajo estas condiciones de pH y adición de 1 mM de H_2O_2 , en donde en el experimento realizado en fotocátalisis se obtuvo un porcentaje de degradación, del colorante, de 52.50%. Mientras que para el experimento de fotólisis resultó aún mejor al implementar estas mismas condiciones óptimas alcanzando una degradación de 73.12%.

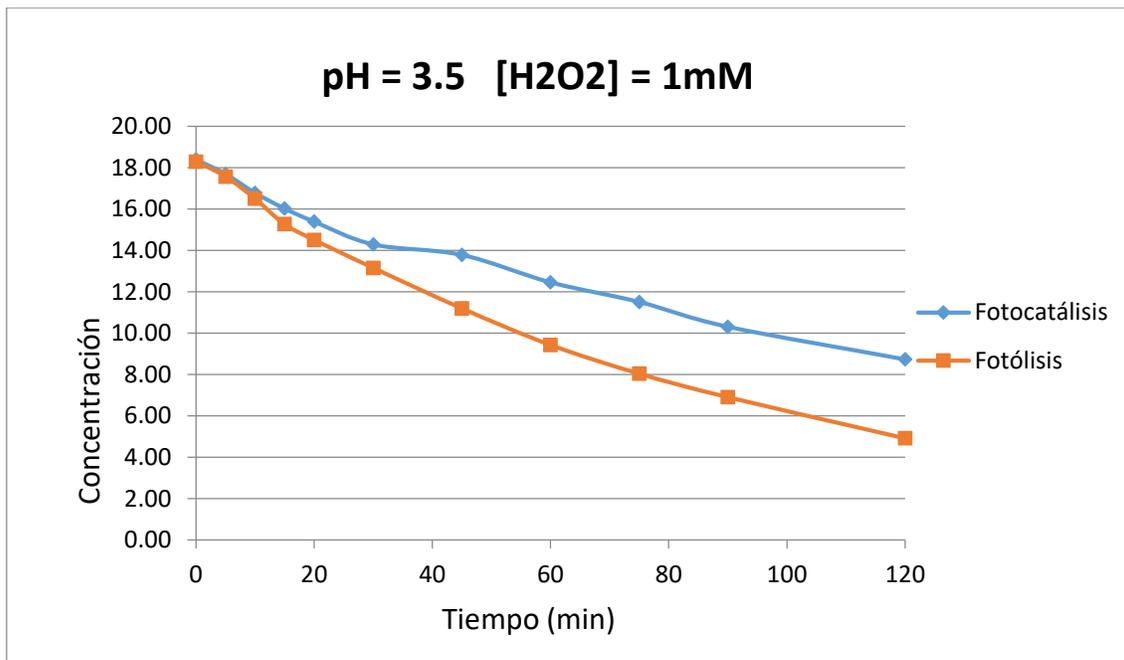


Figura 23. Comportamiento de degradación del colorante azul de metileno, por fotólisis y fotocátalisis solar, bajo pH ácido y dosis de 1 mM de H_2O_2

6.3.2 Cálculo de cinética de reacción

De igual manera, para el diseño experimental $2 \times 2 \times 3$ con 1 covariable y 10 mediciones repetidas se calculó la cinética de reacción, determinando una cinética de primer orden ($n=1$) tomando como covariable a la concentración inicial del colorante de origen textil azul de metileno. En cada experimento donde se encontró un porcentaje de degradación se pudo realizar el cálculo de la K_{op} , los cuales fueron siempre con adición de 1 mM de H_2O_2 , en ambos procesos, fotólisis y fotocátalisis, con radiación UV artificial, y en los diferentes niveles de pH, destacando el pH ácido. Los resultados obtenidos son similares a los presentados por Abarca (2017) en donde para este tipo

de tratamientos bajo pH ácido obtuvo una buena degradación de materia orgánica presente en aguas residuales. Asimismo, los resultados se obtuvieron con el paquete estadístico Statistic 7.

Tabla 7 Constantes operacionales calculadas para el proceso de degradación de colorante azul de metileno, por fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial, a diferentes niveles de pH y dosis de 1 mM H₂O₂.

H ₂ O ₂	Fotólisis				Fotocátalisis				Pueba t-Student	
	pH	K _{op} (min ⁻¹)	Degradación (%)	T _{1/2} (min)	K _{op} (min ⁻¹)	Degradación (%)	T _{1/2} (min)	T crítica	T calculada	p
1 mM	7.2	0.0077	24.83	89.2110	0.0052	28.39	131.27	2.085	-1.790	0.098
	3.5	0.0100	73.12	69.2459	0.0087	52.5	79.40	2.085	-0.291	0.773
	9.5				0.0082	41.69	84.39	2.085		

min= minutos, pH= Potencial de hidrógeno, H₂O₂= Peróxido de hidrógeno, mM= milimoles, K_{op}= Constante operacional, p= significancia, T_{1/2}= Tiempo de vida media.

En la tabla 7, se observa la K_{op} calculada para los experimentos realizados con el colorante de origen textil azul de metileno, bajo fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial, así como también con dosis de 1 mM de H₂O₂. De igual manera se puede observar el porcentaje de degradación con respecto a la concentración inicial en cada experimento y el tiempo de vida media para cada uno.

La K_{op} más alta calculada (K_{op}= 0.0100) se obtuvo en el experimento bajo el proceso de fotólisis, en 120 minutos de reacción de la degradación del colorante sintético textil azul de metileno, cuando se adicionó la dosis de 1 mM en un pH ácido, obteniendo una degradación de 73.12% de este colorante.

Asimismo, la K_{op} en el experimento bajo fotocátalisis con dosis de 1 mM de H₂O₂ y bajo pH ácido (K_{op}= 0.0087) es de consideración, y en donde bajo estas condiciones de pH y dosis de H₂O₂ se observa un buen porcentaje de degradación (52.5%).

Finalmente podemos observar la comparación de las K_{op} realizada por la prueba t-Student, en donde se puede observar que no existe diferencias significativas al comparar la degradación del colorante azul de metileno bajo ambos procesos, fotólisis

y fotocátalisis con radiación UV artificial, en diferentes niveles de pH, y con dosis de H_2O_2 . A pesar de esto, existen muy buenos porcentajes de degradación en ambos procesos, cuando se trabaja en pH ácido y con dosis de 1 mM de H_2O_2 .

6.4. Reactor piloto fotocatalítico de concreto

El reactor piloto de concreto fue construido en base a las especificaciones detalladas en la sección anterior, Materiales y Métodos. El reactor se construyó en las instalaciones de la PTAR ubicada en la zona Oriente de la Ciudad de Durango, Durango, específicamente a un costado del Museo del Agua.



Figura 24. Estructura del reactor fotocatalítico de concreto para procesos de fotólisis y fotocátalisis con radiación solar natural.

En la figura 24., se observa la estructura del reactor piloto de concreto ya construido y terminado. Asimismo, se observa las dos superficies construidas, con acabados diferentes en las superficies, una de ellas cuenta con una superficie más rugosa, la cual será destinada para experimentos únicamente por fotocátalisis solar, en donde este tipo de acabado servirá como soporte del fotocatalizador. Mientras que, la otra

parte será utilizada solamente para experimentos por fotólisis solar. Cabe resaltar que cada superficie de contacto cuenta con un área de 1 m².

Se realizó una prueba de impregnación en el área con superficie de contacto con acabado rugoso para observar el soporte del fotocatalizador, en donde se pudo observar que efectivamente este tipo de acabado es eficiente para ser utilizado en experimentos por fotocatalisis solar.

En base al estudio realizado con el colorante azul índigo, se desarrolló un experimento en condiciones de pH ácido, con dosis de 1 mM de H₂O₂, por el proceso de fotólisis solar, en base al mejor resultado obtenido bajo el estudio realizado para este colorante sintético con radiación solar natural. El experimento se desarrolló, tomando en cuenta el mismo procedimiento de preparación de la solución del colorante azul índigo en solución acuosa, con 2.5 L. El experimento tuvo una duración de 30 minutos (la mitad del tiempo de todos los experimentos realizados bajo radiación solar) debido al alto nivel de evaporación que presentó el experimento al ser desarrollado en este reactor. La evaporación es debida al material con el que está construido el reactor, ya que este, en la superficie de contacto, tiene un punto de calentamiento más elevado que la superficie de vidrio esmerilado del reactor de 1/10 m² utilizado en el estudio de degradación del colorante sintético textil azul índigo.

Por lo anterior, no se pudo determinar el nivel de degradación real del colorante azul índigo, por lo que se recomienda trabajar con volúmenes más grandes cuando se trabaje en este reactor para poder realizar los experimentos durante 60 min (o más) y obtener porcentajes de degradación eficientes.

VII. CONCLUSIONES

El colorante de origen textil azul índigo en solución acuosa, al ser tratado por fotocátalisis con fotocatalizador TiO_2 (Fermont), bajo radiación solar natural determinada (arriba de 800 W/m^2), presenta una buena degradación al adicionar dosis de 1 mM de H_2O_2 y sin adición, en niveles de pH básico y ácido, alcanzando un buen porcentaje de degradación al trabajar bajo pH básico y sin utilizar dosis de H_2O_2 (51.35%) en los primeros 20 minutos de reacción.

El colorante azul índigo al ser tratado bajo condiciones de pH básico y sin adición de H_2O_2 , por fotocátalisis solar, con diferentes fotocatalizadores, presenta un porcentaje de degradación muy similar.

La solución preparada con el colorante textil azul índigo presenta un porcentaje de degradación de 61.78% en 45 min de reacción por fotólisis, con radiación solar natural, en condiciones de pH ácido y únicamente con adición de 1 mM de H_2O_2 .

El análisis de covarianza (ANCOVA) realizado para el colorante azul índigo, muestra la diferencia de medias en los tiempos de toma de muestras determinando que no son significativas ($p > 0.05$) en todos los casos con respecto al Proceso de Oxidación Avanzada, DQO inicial y pH. Para el factor H_2O_2 únicamente es significativo en el tiempo 5 de toma de muestra. Asimismo, no existe diferencia significativa para las covariables analizadas, siendo temperatura inicial, temperatura final y la radiación utilizada en los experimentos.

Al comparar las constantes operacionales cinéticas (K_{op}) para los experimentos donde existió degradación bajo las mismas condiciones de pH y dosis de H_2O_2 , utilizando la prueba estadística t-Student, se observan diferencias significativas ($p < 0.05$) entre ambos procesos fotoquímicos, fotólisis y fotocátalisis con radiación solar natural.

El colorante textil azul de metileno presentó un porcentaje de degradación al ser tratado por fotólisis y fotocátalisis con radiación UV artificial, siempre con dosis de 1 mM , alcanzando una degradación de 73.12% y 52.50%, respectivamente, con respecto a la concentración inicial, en magnitud de pH ácido.

Para el ANCOVA desarrollado para el colorante textil azul de metileno se obtuvieron diferencias significativas ($p < 0.05$) para todos los factores y la covariable analizada únicamente en el tiempo 5. En los factores pH y el Proceso de Oxidación Avanzada existió diferencias significativas en el tiempo 10. Asimismo, en la interacción del Proceso de Oxidación Avanzada con la dosis de H_2O_2 , lo cual confirma que la adición de H_2O_2 influye en la degradación de este compuesto recalcitrante al ser tratado por fotólisis y fotocátalisis con radiación UV.

La comparación de las constantes operacionales cinéticas (K_{op}) analizadas en estos experimentos con azul de metileno, utilizando el estadístico t-Student, no presenta diferencias significativas ($p > 0.05$) entre estos dos procesos al utilizar radiación UV artificial.

La construcción del reactor piloto de concreto fue realizado a un costado del Museo del Agua, ubicado en las instalaciones de la PTAR Oriente de la Ciudad de Durango. El acabado de tipo rugoso en una de las superficies de contacto sirve como un buen soporte para el fotocatalizador que se utilice en experimentos por fotocátalisis solar.

El experimento realizado en el reactor piloto de concreto presentó un muy alto nivel de evaporación de la solución por lo que no se pudo determinar el porcentaje de degradación real.

VIII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Se recomienda utilizar el reactor de concreto en este tipo de estudios con colorantes sintéticos, pero con volúmenes más grandes para obtener un alto porcentaje de degradación con respecto a la concentración inicial de los colorantes en solución acuosa.

De igual manera, se recomienda desarrollar experimentos de degradación de colorantes sintéticos por ambos procesos fotoquímicos en reactores con radiación solar y UV, esto con el fin de obtener una mayor área superficial de contacto para disminuir el tiempo de experimentación y conseguir los resultados esperados.

IX. REFERENCIAS

1. Abarca Botello, S. A. (2017). Tratamiento de aguas residuales de la producción de tequila mediante procesos de oxidación avanzada: fotólisis y fotocátalisis solar. Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental. Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango.
2. Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R. y Hashib, M.A. (2011) Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater : a short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311-330.
3. Al-Ghouti, M. A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G. y Ahmad, N. M., (2010). "Adsorption mechanism of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent". *J. Hazard. Mater.* 176, 510-120.
4. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. y Moratta, R. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis today*, 53 (1), pp. 51-59.
5. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K. y Taga Y. (2001). "Visible-light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides". *Science* 2001; 293(7): pp. 269-271.
6. Avery, H.E. (2002). *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Barcelona, España. Editorial Reverté, S.A.
7. Ball, P. (2004). "La invención del color". Fondo De Cultura Económica. En: <https://books.google.com.mx/books?id=R4CVskfZ2OcC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>. Fecha de consulta: 29 de noviembre del 16.
8. Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217–227. [http://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](http://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7).
9. Bandala, R., Chacón, J., Leal, M.T. y Sánchez, M. (2002). "Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar". En:

- <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-009.pdf>. Fecha de consulta: noviembre 28 de 2016.
10. Berdai, S.L., Bendadi, M., Achour A. y Harandou, M. (2012). Intoxication mortelle à l'Indigofera. Archives de Pédiatrie, 19(1), 59–61. En: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0929693X11004660>. Fecha de consulta: 22 de octubre del 2016.
 11. Caballero, F. (2012). "Evaluación del efecto del control biológico, vaporización, fotólisis UV y fotocátalisis con TiO₂ sobre Fusarium oxysporum en matriz sólida (suelo) y líquida (agua)". Tesis. Facultad de Ciencias. Pontificia Universidad Javeriana.
 12. Castillo, J. (2015). "Remoción de colorantes tipo Azo usando líquidos iónicos". Maestría en Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional.
 13. Cervantes, F. J. (2008). Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios. BioTecnología, 12 (3), 6-20.
 14. Corcoran, E., Nellemann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D. y Savelli, H. (2010). "Sick water?: the central role of wastewater management in sustainable development : a rapid response assessment". Arendal, Norway: UNEP/GRID-Arendal.
 15. Cortázar-Martínez, A., González-Ramírez, C.A., Coronel-Olivares, C., Escalante-Lozada, J.A., Castro-Rosas, J. y Villagómez-Ibarra, J.R. (2012). "Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil". Universidad y ciencia vol.28 no.2 Villahermosa.
 16. Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. y Rodríguez, M. (2002). "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation". Water Res., 36 (4), pp. 1034-1042.
 17. Ferber, K. (1987). "Toxicology of indigo: A review". Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology, 7(4), pp. 78–83
 18. Fujishima A., Rao T. y Tryk D. (2000). "Titanium dioxide photocatalysis". Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews; 1, pp. 1–21.

19. Garcés, L., Hernandez, M., Peñuela, G., Rodriguez, A. y Salazar, J. (2005). "Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis". Revista Lasallista de Investigación, Vol. 2 No1. pp. 15-18.
20. GreenFacts (2009). "Recursos Hídricos". Resumen del 2º informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: El agua, una responsabilidad compartida, En: <http://www.greenfacts.org/es/recursos.hidricos/recursos-hidricos-foldout.pdf>. Fecha de consulta: 29 de septiembre de 2016.
21. Greenpeace (2012). "Aguas Tóxicas". En: http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2012/Rios_Toxicos.pdf. Consultado el 22 de noviembre de 2016.
22. Gogate P. y A. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidations technologies at ambient conditions". Advances Environmental Reserch, 8 (3-4), pp 553-97.
23. Herrmann, J. M. (2005). "Heterogeneous photocatalysis: state of art and present applications". Top. Catal. 34, pp. 49-65
24. Herrmann, J., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai,B., Lachheb, H., Puzenat, E. y Guillard, C. (2007). "Environmental green chemistry as defined by photocatalysis". J. Hazard. Mater., 166, pp. 624-629.
25. Kaariainen, M., Kaariainen T.O. y Camenron, D.C. (2009). "Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties". Thin Solid Films; 517, pp. 6666-6670.
26. Irigoyen, J. F. (2014). "Determinación de las eficiencias comparativas de un copolímero sintético y de dióxido de titanio en la degradación de compuestos organoclorados en soluciones acuosas por fotocatalisis solar". Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental. Instituto Politécnico Nacional – Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango.
27. Luciano, M. I., Yoval, S., Erika, M. I., Mandujano, M., Mónica, I., López, M. y Castro, B. (s/f). "Informe final Coordinación De Tratamiento Y Calidad Del Agua".

28. Macy, R. (1992). *Química orgánica clasificada*. Barcelona: Reverte, S.A. En: https://books.google.com.mx/books/about/Qu%C3%ADmica_org%C3%A1nica_simplificada.html?id=QrvzEPZU2ygC&redir_esc=y. Fecha de consulta 14 de octubre de 2016.
29. Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. y Gernak, W. (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *ELSEVIER*, 147, 1-59. Doi: 10.1016/cattod.2009.06018
30. Mansilla, H.D., Gutarra, A., Lizama, C. y Rodríguez, J. (2001). "Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil". Research Gate.
31. Mantzavinos, D. y Psillakis, E. (2004). "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pretreatment". *Chemical Technology Biotechnology*, 79, pp. 431-454
32. Martínez, N. (2014). "Evaluación de la capacidad de *Limnobium laevigatum* para fitorremediar agua residual de la industria textil". Tesis. Facultad de Biología. Universidad Veracruzana.
33. Mendoza, E. (2014). "Contaminados, siete de cada 10 ríos de México". *Contralínea* 403, del 14 de septiembre al 20 de septiembre. En: <http://www.contralinea.com.mx/archivo-revista/index.php/2014/09/14/contaminados-siete-de-cada-10-rios-de-mexico/>. Fecha de consulta: 22 de Noviembre de 2016.
34. Murcia, M.D.; Gómez, M.; Ortega, S.; Hidalgo, A.M.; Gómez, E. y Gómez, J.L. (2005). "Degradación de rojo congo en un fotorreactor tubular de tecnología excimer. Estudio cinético". *Afinidad* [online], Vol. 72, Núm. 569.
35. Nilsson, I., Moller, A., Mattiasson, B., Rubindamayugi, M., y Welander, U. (2006). "Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi". *Enzyme and Microbial Technology*, 38(1-2), 94–100.
36. Obregón, S., Rodríguez, V., Zaldívar, A. y Lee, S. (2012). "Sonochemical deposition of silver – TiO₂ nanocomposites onto foamed waste-glass: Evaluation of Eosin Y decomposition under sunlight irradiation". *Catalysis Today*, 166, pp. 166-171.

37. Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Takahiro, M. y Michio, M. (2004). "Preparation of Sdoped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light". *Applied Catalysis A: General* 2004; 265, pp. 115-121.
38. Pantoja, J. (2015). "Estudio de la degradación de materia orgánica presente en aguas residuales municipales mediante el uso de dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador". Tesis Doctoral. Doctorado en Ciencias en Biotecnología. Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango.
39. Pereira, E., y L., R. (2001). "Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*". *Enzyme and Microbial Technology*, 29(8-9), 473–477.
40. Prados, G. (2009). "Tratamientos de aguas para la eliminación de Antibióticos-Nitroimidazoles mediante la adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, España.
41. Quintero, L., y Cardona, S. (2012). "Evaluación del tratamiento biológico para la remoción del color índigo del agua residual industrial textil, por un consorcio microbiano, en lecho fluidizado". *Revista Gestión Y Ambiente*, 14(2), 105–113.
42. Rannug, U., Bramstedt, H., y Nilsson, U. (1992). "The presence of genotoxic and bioactive components in indigo dyed fabrics: a possible health risk?" *Mutation Research Letters*, 282(3), pp. 219–225.
43. Rivera, S. E. M. (2012). "Calidad sustentable: conceptualización y crítica". Sergio E. Martínez Rivera Yolanda Trápaga Delfín Coordinadores, 27.
44. Roessler, A., Crettenand, D., Dossenbach, O., Marte, W. y Rys, P. (2002). "Direct electrochemical reduction of indigo". *Electrochimica Acta*, 47(12), 1989–1995. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00028-2](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00028-2)
45. Salazar, M. L. y González, P. (2008). "Fotocatálisis solar para la descontaminación de aguas". Máster universitario en ingeniería del agua. E.U. Politécnica Universidad de Sevilla, pp. 27-44.
46. Silerio, F. (2016). "Determinación de la eficiencia de degradación de DQO de fenol en solución acuosa por fotocatálisis solar heterogénea utilizando TiO₂

- soportado sobre cuarzo y calcita”. Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental. Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango.
47. Sing de Ugaz, O. (1997). “Colorantes naturales”. Perú: Fondo Editorial PUCP.
48. UNWATER. (2014). Water pollution. The United Nations Inter-Agency Mechanism on All Freshwater Related Issues, including Sanitation. En: <http://www.unwater.org/statistics/statistics-detail/en/c/211800/>. Fecha de consulta: 24 de septiembre de 2016.
49. USGS (2016). The world’s water. United States Geological Survey. En: <http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html> Fecha de consulta: 22 de Noviembre de 2016.
50. Wesenberg, D., Kyriakides, I., y Agathos, S. (2003). “White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents”. *Biotechnology Advances*, 22(1-2), 161–187.
51. Yúfera, E. (1995). Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria. Reverte, S.A. En: https://books.google.com.mx/books?id=aU_aBXvAB3MC&printsec=frontcover&dq=Qu%C3%ADmica+org%C3%A1nica+b%C3%A1sica+y+aplicada:+de+la+mol%C3%A9cula+a+la+industria&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiKnaC-_87QAhUHjVQKHQ43AUwQ6AEIHDA#v=onepage&q=Qu%C3%ADmica%20org%C3%A1nica%20b%C3%A1sica%20y%20aplicada%3A%20de%20la%20mol%C3%A9cula%20a%20la%20industria&f=false. Fecha de consulta: 18 de octubre de 2016.
52. Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. y Hameed, B.H. 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*. 225: 13–28.

IX. ANEXOS

ANEXO 1

Sistema SAS

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
POA	2	1 2
pH	3	1 2 3
H2O2	2	1 2

Número de observaciones 12

Sistema SAS 12

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ01

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	5646.568618	705.821077	5.35	0.0976
Error	3	395.681382	131.893794		
Total correcto	11	6042.250000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ01 Media
0.934514	15.89550	11.48450	72.25000

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	216.750000	216.750000	1.64	0.2900
pH	2	978.500000	489.250000	3.71	0.1545
H2O2	1	2002.083333	2002.083333	15.18	0.0300
DQ00	1	1291.037930	1291.037930	9.79	0.0521
T1	1	490.237657	490.237657	3.72	0.1495
T2	1	587.053387	587.053387	4.45	0.1254
RAD	1	80.906311	80.906311	0.61	0.4906

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
--------	----	-------------	----------------------	---------	--------

POA	1	17.5776863	17.5776863	0.13	0.7393
pH	2	593.3793078	296.6896539	2.25	0.2530
H2O2	1	18.7556210	18.7556210	0.14	0.7312
DQ00	1	745.8230419	745.8230419	5.65	0.0978
T1	1	7.4387359	7.4387359	0.06	0.8276
T2	1	383.0504605	383.0504605	2.90	0.1869
RAD	1	80.9063114	80.9063114	0.61	0.4906

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

13

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ02

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	4690.694048	586.336756	2.16	0.2840
Error	3	814.305952	271.435317		
Total correcto	11	5505.000000			

R-cuadrado 0.852079 Coef Var 23.04237 Raiz MSE 16.47529 DQ02 Media 71.50000

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	75.000000	75.000000	0.28	0.6355
pH	2	945.500000	472.750000	1.74	0.3148
H2O2	1	1825.333333	1825.333333	6.72	0.0808
DQ00	1	1261.224004	1261.224004	4.65	0.1201
T1	1	7.818621	7.818621	0.03	0.8760
T2	1	506.296024	506.296024	1.87	0.2654
RAD	1	69.522065	69.522065	0.26	0.6476

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	35.5673359	35.5673359	0.13	0.7414
pH	2	189.3988266	94.6994133	0.35	0.7308
H2O2	1	63.5368277	63.5368277	0.23	0.6616
DQ00	1	944.3803315	944.3803315	3.48	0.1590
T1	1	51.0572395	51.0572395	0.19	0.6938
T2	1	12.6534816	12.6534816	0.05	0.8429
RAD	1	69.5220655	69.5220655	0.26	0.6476

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

14

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ03

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	3904.489294	488.061162	5.41	0.0961
Error	3	270.427372	90.142457		
Total correcto	11	4174.916667			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE DQ03 Media
 0.935226 13.84351 9.494338 68.58333

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	36.7500000	36.7500000	0.41	0.5685
pH	2	906.1666667	453.0833333	5.03	0.1102
H2O2	1	816.7500000	816.7500000	9.06	0.0572
DQ00	1	897.3246145	897.3246145	9.95	0.0511
T1	1	315.8053158	315.8053158	3.50	0.1580
T2	1	783.5418689	783.5418689	8.69	0.0601
RAD	1	148.1508286	148.1508286	1.64	0.2899

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	135.3910095	135.3910095	1.50	0.3078
pH	2	440.6685655	220.3342828	2.44	0.2345
H2O2	1	10.5908264	10.5908264	0.12	0.7544
DQ00	1	414.9571871	414.9571871	4.60	0.1212
T1	1	237.0465802	237.0465802	2.63	0.2033
T2	1	8.1199474	8.1199474	0.09	0.7837
RAD	1	148.1508286	148.1508286	1.64	0.2899

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

15

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ04

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	6889.123180	861.140398	0.97	0.5721
Error	3	2671.876820	890.625607		
Total correcto	11	9561.000000			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE DQ04 Media
 0.720544 41.73895 29.84335 71.50000

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	936.333333	936.333333	1.05	0.3807
pH	2	2616.000000	1308.000000	1.47	0.3592
H2O2	1	3072.000000	3072.000000	3.45	0.1603
DQ00	1	37.930578	37.930578	0.04	0.8497
T1	1	26.288628	26.288628	0.03	0.8745
T2	1	129.548533	129.548533	0.15	0.7283
RAD	1	71.022109	71.022109	0.08	0.7960

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	442.5376634	442.5376634	0.50	0.5317
pH	2	443.6702693	221.8351346	0.25	0.7942
H2O2	1	989.4621684	989.4621684	1.11	0.3693
DQ00	1	78.9632801	78.9632801	0.09	0.7853
T1	1	77.7539891	77.7539891	0.09	0.7869
T2	1	3.5631873	3.5631873	0.00	0.9535
RAD	1	71.0221087	71.0221087	0.08	0.7960

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

16

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ05

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	3216.827650	402.103456	2.45	0.2483
Error	3	492.089017	164.029672		
Total correcto	11	3708.916667			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE DQ05 Media
 0.867323 19.67847 12.80741 65.08333

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	14.083333	14.083333	0.09	0.7886
pH	2	1156.166667	578.083333	3.52	0.1631
H2O2	1	1026.750000	1026.750000	6.26	0.0876

DQ00	1	76.703947	76.703947	0.47	0.5432
T1	1	222.096598	222.096598	1.35	0.3287
T2	1	697.611232	697.611232	4.25	0.1312
RAD	1	23.415873	23.415873	0.14	0.7307

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	3.3534566	3.3534566	0.02	0.8954
pH	2	443.0971603	221.5485802	1.35	0.3817
H2O2	1	0.0011387	0.0011387	0.00	0.9981
DQ00	1	9.4019196	9.4019196	0.06	0.8262
T1	1	2.0286459	2.0286459	0.01	0.9185
T2	1	288.5105048	288.5105048	1.76	0.2767
RAD	1	23.4158729	23.4158729	0.14	0.7307

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

17

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ06

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	3311.939184	413.992398	2.61	0.2320
Error	3	476.060816	158.686939		
Total correcto	11	3788.000000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ06 Media
0.874324	19.68297	12.59710	64.00000

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	5.333333	5.333333	0.03	0.8662
pH	2	1275.500000	637.750000	4.02	0.1417
H2O2	1	408.333333	408.333333	2.57	0.2070
DQ00	1	157.315892	157.315892	0.99	0.3928
T1	1	492.114627	492.114627	3.10	0.1765
T2	1	973.341806	973.341806	6.13	0.0895
RAD	1	0.000191	0.000191	0.00	0.9992

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.6392145	0.6392145	0.00	0.9534
pH	2	541.9732164	270.9866082	1.71	0.3198
H2O2	1	29.8608352	29.8608352	0.19	0.6937

DQ00	1	13.9668179	13.9668179	0.09	0.7861
T1	1	27.4590218	27.4590218	0.17	0.7054
T2	1	226.3616088	226.3616088	1.43	0.3182
RAD	1	0.0001913	0.0001913	0.00	0.9992

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

18

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ07

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	8731.986591	1091.498324	4.45	0.1233
Error	3	735.680076	245.226692		
Total correcto	11	9467.666667			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ07 Media
0.922296	20.03375	15.65972	78.16667

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	936.333333	936.333333	3.82	0.1457
pH	2	4098.166667	2049.083333	8.36	0.0594
H2O2	1	1281.333333	1281.333333	5.23	0.1064
DQ00	1	78.710400	78.710400	0.32	0.6106
T1	1	184.154246	184.154246	0.75	0.4499
T2	1	1809.261152	1809.261152	7.38	0.0728
RAD	1	344.027460	344.027460	1.40	0.3215

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	760.915712	760.915712	3.10	0.1764
pH	2	1039.710231	519.855115	2.12	0.2667
H2O2	1	196.164218	196.164218	0.80	0.4370
DQ00	1	17.682539	17.682539	0.07	0.8057
T1	1	252.990106	252.990106	1.03	0.3846
T2	1	1352.310655	1352.310655	5.51	0.1005
RAD	1	344.027460	344.027460	1.40	0.3215

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

19

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	131.8938
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	21.101

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	76.500	6	2
A			
A	68.000	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

20

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	131.8938
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	21.101

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	76.500	6	2
A			
A	68.000	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

21

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	271.4353
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	30.271

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	74.000	6	2
A			
A	69.000	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

22

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	271.4353
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	30.272

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	74.000	6	2
A			
A	69.000	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

23

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	90.14246
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	17.445

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	70.333	6	2
A			
A	66.833	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

24

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	90.14246
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	17.445

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	70.333	6	2
A			
A	66.833	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

25

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3

Error de cuadrado medio	890.6256
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	54.834

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	80.33	6	2
A			
A	62.67	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

26

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	890.6256
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	54.834

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	80.33	6	2
A			
A	62.67	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

27

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	164.0297
Valor crítico de t	3.18245

Diferencia menos significativa 23.532

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	66.167	6	2
A	64.000	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

28

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	164.0297
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	23.532

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	66.167	6	2
A	64.000	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

29

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	158.6869
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	23.146

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	64.667	6	1
A	63.333	6	2

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

30

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	158.6869
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	23.146

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	64.667	6	1
A	63.333	6	2

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

31

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	245.2267
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	28.773

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	87.000	6	1
A			
A	69.333	6	2

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

32

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	245.2267
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	28.773

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	87.000	6	1
A			
A	69.333	6	2

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

33

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	131.8938
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	25.844

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	85.000	4	2
A			
A	66.500	4	3
A			
A	65.250	4	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

34

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	131.8938
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	33.934

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	85.000	4	2
A			
A	66.500	4	3
A			
A	65.250	4	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

35

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	271.4353
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	37.075

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	84.00	4	2
A			
A	66.25	4	1
A			
A	64.25	4	3

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

36

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	271.4353
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	48.681

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	84.00	4	2
A			
A	66.25	4	1
A			
A	64.25	4	3

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

37

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3

Error de cuadrado medio	90.14246
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	21.365

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	80.750	4	2
A			
A	64.000	4	3
A			
A	61.000	4	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

38

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	90.14246
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	28.054

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	80.750	4	2
A			
A	64.000	4	3
A			
A	61.000	4	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

39

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	890.6256
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	67.157

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	90.50	4	1
A			
A	69.50	4	2
A			
A	54.50	4	3

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

40

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	890.6256
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	88.181

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	90.50	4	1
A			
A	69.50	4	2
A			
A	54.50	4	3

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

41

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	164.0297
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	28.821

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	77.500	4	2
A			
A	64.250	4	1
A			
A	53.500	4	3

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

42

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	164.0297
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	37.843

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	77.500	4	2
A			
A	64.250	4	1
A			
A	53.500	4	3

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

43

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	158.6869
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	28.348

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	76.750	4	2
A	63.750	4	1
A	51.500	4	3

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

44

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	158.6869
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	37.222

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	76.750	4	2
A	63.750	4	1

```

      A
      A      51.500      4      3

Sistema SAS      22:43 Tuesday, April 13, 2018
45

```

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

```

Alfa      0.05
Error de grados de libertad      3
Error de cuadrado medio      245.2267
Valor crítico de t      3.18245
Diferencia menos significativa      35.24

```

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

```

      t Agrupamiento      Media      N      p
      H
      A      99.25      4      2
      A
      B A      81.00      4      1
      B
      B      54.25      4      3

Sistema SAS      22:43 Tuesday, April 13, 2018
46

```

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

```

Alfa      0.05
Error de grados de libertad      3
Error de cuadrado medio      245.2267
Valor crítico del rango estudentizado      5.90959
Diferencia significativa mínima      46.271

```

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

```

Tukey Agrupamiento      Media      N      p
      H

```

A	99.25	4	2
A			
A	81.00	4	1
A			
A	54.25	4	3

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

47

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	131.8938
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	21.101

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	85.167	6	2
B	59.333	6	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

48

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	131.8938
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	21.101

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
--------------------	-------	---	------

A	85.167	6	2
B	59.333	6	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

49

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	271.4353
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	30.271

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	83.833	6	2
A			
A	59.167	6	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

50

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	271.4353
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	30.272

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	83.833	6	2

A
A 59.167 6 1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

51

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	90.14246
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	17.445

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	76.833	6	2
A			
A	60.333	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

52

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	90.14246
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	17.445

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	76.833	6	2
A			
A	60.333	6	1

53

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	890.6256
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	54.834

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	87.50	6	2
A			
A	55.50	6	1

54

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	890.6256
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	54.834

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	87.50	6	2
A			
A	55.50	6	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

55

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	164.0297
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	23.532

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	74.333	6	2
A	55.833	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

56

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	164.0297
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	23.532

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	74.333	6	2
A	55.833	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

57

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	158.6869
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	23.146

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	69.833	6	2
A			
A	58.167	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

58

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	158.6869
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	23.146

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	69.833	6	2
A			
A	58.167	6	1

Sistema SAS 22:43 Tuesday, April 13, 2018

59

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	245.2267
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	28.773

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	88.500	6	2
A			
A	67.833	6	1

Sistema SAS

22:43 Tuesday, April 13, 2018

60

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	245.2267
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	28.773

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	88.500	6	2
A			
A	67.833	6	1

ANEXO 2

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018 83

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
POA	2	1 2
pH	3	1 2 3
H2O2	2	1 2

Número de observaciones 12

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

84

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	102.5184529	10.2518453	815.45	0.0272
Error	1	0.0125721	0.0125721		
Total correcto	11	102.5310250			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	A1 Media
0.999877	0.736576	0.112125	15.22250

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	14.71867500	14.71867500	1170.74	0.0186
pH	2	27.23505000	13.61752500	1083.16	0.0215
H2O2	1	9.10020833	9.10020833	723.84	0.0237
POA*pH	2	13.58565000	6.79282500	540.31	0.0304
POA*H2O2	1	20.30600833	20.30600833	1615.17	0.0158
pH*H2O2	2	12.64231667	6.32115833	502.79	0.0315
A0	1	4.93054459	4.93054459	392.18	0.0321

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
--------	----	-------------	----------------------	---------	--------

POA	1	0.40490630	0.40490630	32.21	0.1110
pH	2	0.70408784	0.35204392	28.00	0.1324
H2O2	1	0.04973580	0.04973580	3.96	0.2966
POA*pH	2	0.73060131	0.36530065	29.06	0.1301
POA*H2O2	1	1.21658593	1.21658593	96.77	0.0645
pH*H2O2	2	8.91027916	4.45513958	354.37	0.0375
A0	1	4.93054459	4.93054459	392.18	0.0321
Sistema SAS				09:59 Sunday, April 11, 2018	

85

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	84.85375557	8.48537556	208.43	0.0539
Error	1	0.04071110	0.04071110		
Total correcto	11	84.89446667			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	A2 Media
0.999520	1.358110	0.201770	14.85667

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	29.83053333	29.83053333	732.74	0.0235
pH	2	18.55881667	9.27940833	227.93	0.0468
H2O2	1	4.46520000	4.46520000	109.68	0.0606
POA*pH	2	14.63401667	7.31700833	179.73	0.0527
POA*H2O2	1	8.46720000	8.46720000	207.98	0.0441
pH*H2O2	2	4.24365000	2.12182500	52.12	0.0975
A0	1	4.65433890	4.65433890	114.33	0.0594

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.00067742	0.00067742	0.02	0.9183
pH	2	3.11416568	1.55708284	38.25	0.1136
H2O2	1	0.09393617	0.09393617	2.31	0.3706
POA*pH	2	0.95704599	0.47852300	11.75	0.2020
POA*H2O2	1	0.02228435	0.02228435	0.55	0.5945
pH*H2O2	2	4.16047342	2.08023671	51.10	0.0984
A0	1	4.65433890	4.65433890	114.33	0.0594

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

86

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	96.90879479	9.69087948	9.95	0.2422
Error	1	0.97360521	0.97360521		
Total correcto	11	97.88240000			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE A3 Media
 0.990053 6.423922 0.986714 15.36000

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	10.94430000	10.94430000	11.24	0.1845
pH	2	18.00945000	9.00472500	9.25	0.2265
H2O2	1	2.20163333	2.20163333	2.26	0.3736
POA*pH	2	15.69215000	7.84607500	8.06	0.2417
POA*H2O2	1	15.23253333	15.23253333	15.65	0.1576
pH*H2O2	2	11.04501667	5.52250833	5.67	0.2846
A0	1	23.78371145	23.78371145	24.43	0.1271

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	10.88235179	10.88235179	11.18	0.1850
pH	2	11.84690775	5.92345387	6.08	0.2756
H2O2	1	7.83616047	7.83616047	8.05	0.2157
POA*pH	2	10.67734391	5.33867196	5.48	0.2891
POA*H2O2	1	1.80326955	1.80326955	1.85	0.4034
pH*H2O2	2	25.64676114	12.82338057	13.17	0.1912
A0	1	23.78371145	23.78371145	24.43	0.1271

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

87

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	108.1204383	10.8120438	35.61	0.1297
Error	1	0.3035867	0.3035867		
Total correcto	11	108.4240250			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE A4 Media

0.997200 3.654366 0.550987 15.07750

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	18.77500833	18.77500833	61.84	0.0805
pH	2	20.32215000	10.16107500	33.47	0.1213
H2O2	1	0.22140833	0.22140833	0.73	0.5500
POA*pH	2	18.43831667	9.21915833	30.37	0.1273
POA*H2O2	1	16.63807500	16.63807500	54.81	0.0855
pH*H2O2	2	7.03161667	3.51580833	11.58	0.2034
A0	1	26.69386325	26.69386325	87.93	0.0676

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	10.15792623	10.15792623	33.46	0.1090
pH	2	12.72138532	6.36069266	20.95	0.1527
H2O2	1	13.47036965	13.47036965	44.37	0.0949
POA*pH	2	12.09932555	6.04966278	19.93	0.1565
POA*H2O2	1	2.12487082	2.12487082	7.00	0.2301
pH*H2O2	2	23.29960636	11.64980318	38.37	0.1134
A0	1	26.69386325	26.69386325	87.93	0.0676

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

88

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	87.05583020	8.70558302	2.65	0.4472
Error	1	3.28426980	3.28426980		
Total correcto	11	90.34010000			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE A5 Media
 0.963645 12.12617 1.812255 14.94500

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	19.81470000	19.81470000	6.03	0.2461
pH	2	14.27705000	7.13852500	2.17	0.4325
H2O2	1	0.21333333	0.21333333	0.06	0.8411
POA*pH	2	18.69455000	9.34727500	2.85	0.3866
POA*H2O2	1	10.23053333	10.23053333	3.12	0.3282
pH*H2O2	2	7.81481667	3.90740833	1.19	0.5440
A0	1	16.01084686	16.01084686	4.88	0.2707

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	4.24903578	4.24903578	1.29	0.4591
pH	2	7.12670061	3.56335031	1.08	0.5617
H2O2	1	11.36376169	11.36376169	3.46	0.3140
POA*pH	2	5.50363654	2.75181827	0.84	0.6113
POA*H2O2	1	1.21908398	1.21908398	0.37	0.6516
pH*H2O2	2	15.61564593	7.80782297	2.38	0.4169
A0	1	16.01084686	16.01084686	4.88	0.2707

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

89

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	112.8276523	11.2827652	8.15	0.2666
Error	1	1.3847727	1.3847727		
Total correcto	11	114.2124250			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	A6 Media
0.987875	8.309011	1.176764	14.16250

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	24.91200833	24.91200833	17.99	0.1474
pH	2	11.28660000	5.64330000	4.08	0.3306
H2O2	1	1.68000833	1.68000833	1.21	0.4693
POA*pH	2	15.53926667	7.76963333	5.61	0.2860
POA*H2O2	1	18.32740833	18.32740833	13.23	0.1708
pH*H2O2	2	14.15226667	7.07613333	5.11	0.2985
A0	1	26.93009399	26.93009399	19.45	0.1420

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	8.78420754	8.78420754	6.34	0.2406
pH	2	15.90997490	7.95498745	5.74	0.2830
H2O2	1	23.21195289	23.21195289	16.76	0.1525
POA*pH	2	12.68467991	6.34233996	4.58	0.3137
POA*H2O2	1	1.81846727	1.81846727	1.31	0.4568
pH*H2O2	2	34.19253481	17.09626740	12.35	0.1973
A0	1	26.93009399	26.93009399	19.45	0.1420

90

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	109.7185712	10.9718571	1.55	0.5600
Error	1	7.0963205	7.0963205		
Total correcto	11	116.8148917			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	A7 Media
0.939252	19.05389	2.663892	13.98083

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	11.11687500	11.11687500	1.57	0.4291
pH	2	7.48881667	3.74440833	0.53	0.6975
H2O2	1	13.58940833	13.58940833	1.91	0.3984
POA*pH	2	13.30295000	6.65147500	0.94	0.5898
POA*H2O2	1	15.84700833	15.84700833	2.23	0.3754
pH*H2O2	2	22.71051667	11.35525833	1.60	0.4879
A0	1	25.66299618	25.66299618	3.62	0.3082

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	12.00396238	12.00396238	1.69	0.4173
pH	2	16.64826410	8.32413205	1.17	0.5467
H2O2	1	39.08662903	39.08662903	5.51	0.2564
POA*pH	2	12.92325832	6.46162916	0.91	0.5954
POA*H2O2	1	2.07637126	2.07637126	0.29	0.6843
pH*H2O2	2	42.56881221	21.28440610	3.00	0.3780
A0	1	25.66299618	25.66299618	3.62	0.3082

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

91

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A8

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	110.7384228	11.0738423	3.36	0.4025
Error	1	3.2934689	3.2934689		

Total correcto 11 114.0318917

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE A8 Media
 0.971118 13.42384 1.814792 13.51917

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	12.54607500	12.54607500	3.81	0.3014
pH	2	1.20861667	0.60430833	0.18	0.8553
H2O2	1	18.62520833	18.62520833	5.66	0.2534
POA*pH	2	7.70465000	3.85232500	1.17	0.5472
POA*H2O2	1	21.30667500	21.30667500	6.47	0.2385
pH*H2O2	2	24.40581667	12.20290833	3.71	0.3448
A0	1	24.94138114	24.94138114	7.57	0.2219

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	11.02812116	11.02812116	3.35	0.3184
pH	2	19.80800372	9.90400186	3.01	0.3776
H2O2	1	43.55159852	43.55159852	13.22	0.1708
POA*pH	2	14.31519815	7.15759907	2.17	0.4325
POA*H2O2	1	0.97260234	0.97260234	0.30	0.6831
pH*H2O2	2	45.51315731	22.75657866	6.91	0.2598
A0	1	24.94138114	24.94138114	7.57	0.2219

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

92

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A9

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	169.5469533	16.9546953	11.66	0.2243
Error	1	1.4535467	1.4535467		
Total correcto	11	171.0005000			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE A9 Media
 0.991500 9.220889 1.205631 13.07500

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	18.80003333	18.80003333	12.93	0.1727

pH	2	1.35020000	0.67510000	0.46	0.7200
H2O2	1	31.10520000	31.10520000	21.40	0.1355
POA*pH	2	15.35686667	7.67843333	5.28	0.2941
POA*H2O2	1	30.84813333	30.84813333	21.22	0.1361
pH*H2O2	2	35.32220000	17.66110000	12.15	0.1988
A0	1	36.76431995	36.76431995	25.29	0.1250

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	16.14954180	16.14954180	11.11	0.1856
pH	2	29.66458952	14.83229476	10.20	0.2161
H2O2	1	67.70298082	67.70298082	46.58	0.0926
POA*pH	2	20.31474332	10.15737166	6.99	0.2584
POA*H2O2	1	1.50992936	1.50992936	1.04	0.4939
pH*H2O2	2	66.39606696	33.19803348	22.84	0.1464
A0	1	36.76431995	36.76431995	25.29	0.1250

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

93

Procedimiento GLM

Variable dependiente: A10

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	176.5910521	17.6591052	0.79	0.7124
Error	1	22.2813146	22.2813146		
Total correcto	11	198.8723667			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	A10 Media
0.887962	36.91105	4.720309	12.78833

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	22.68750000	22.68750000	1.02	0.4971
pH	2	13.12761667	6.56380833	0.29	0.7933
H2O2	1	41.88803333	41.88803333	1.88	0.4012
POA*pH	2	28.70735000	14.35367500	0.64	0.6610
POA*H2O2	1	13.61070000	13.61070000	0.61	0.5777
pH*H2O2	2	39.91531667	19.95765833	0.90	0.5985
A0	1	16.65453543	16.65453543	0.75	0.5462

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	4.07813377	4.07813377	0.18	0.7426
pH	2	28.71315524	14.35657762	0.64	0.6610

H2O2	1	52.95388164	52.95388164	2.38	0.3663
POA*pH	2	13.81797129	6.90898565	0.31	0.7856
POA*H2O2	1	0.73584365	0.73584365	0.03	0.8856
pH*H2O2	2	56.40466980	28.20233490	1.27	0.5321
AO	1	16.65453543	16.65453543	0.75	0.5462

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

94

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.012572
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	0.8225

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.33000	6	2
B	14.11500	6	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

95

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.012572
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	0.8225

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.33000	6	2

96

B	14.11500	6	1	
	Sistema SAS			09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.040711
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	1.4802

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

97

t Agrupamiento	Media	N	POA	
A	16.4333	6	2	
B	13.2800	6	1	
	Sistema SAS			09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.040711
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	1.4801

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

98

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA	
A	16.4333	6	2	
B	13.2800	6	1	
	Sistema SAS			09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.973605
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.2385

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3150	6	2
A			
A	14.4050	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

99

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.973605
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	7.2383

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3150	6	2
A			
A	14.4050	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

100

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.303587
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	4.042

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3283	6	2
A			
A	13.8267	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

101

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.303587
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	4.0419

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3283	6	2
A			
A	13.8267	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

102

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.28427
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	13.295

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.230	6	2
A			
A	13.660	6	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

103

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.28427
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	13.294

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.230	6	2
A			
A	13.660	6	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

104

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.384773
Valor crítico de t	12.70620

Diferencia menos significativa 8.6327

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	15.6033	6	2
A			
A	12.7217	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

105

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.384773
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	8.6324

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	15.6033	6	2
A			
A	12.7217	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

106

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	7.09632
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	19.542

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.943	6	2
A			
A	13.018	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

107

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	7.09632
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	19.542

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.943	6	2
A			
A	13.018	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

108

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.293469
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	13.313

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
----------------	-------	---	-----

A	14.542	6	2
A			
A	12.497	6	1
	Sistema SAS		

09:59 Sunday, April 11, 2018

109

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A8

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.293469
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	13.313

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.542	6	2
A			
A	12.497	6	1
	Sistema SAS		

09:59 Sunday, April 11, 2018

110

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.453547
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	8.8444

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.3267	6	2
A			
A	11.8233	6	1

111 Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A9

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.453547
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	8.8442

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.3267	6	2
A			
A	11.8233	6	1

112 Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	22.28131
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	34.628

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.163	6	2
A			
A	11.413	6	1

113 Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A10

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	22.28131
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	34.627

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.163	6	2
A			
A	11.413	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

114

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.012572
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	1.0074

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.99500	4	3
B	15.36000	4	2
C	13.31250	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

115

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.012572
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	1.5123

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.99500	4	3
B	15.36000	4	2
C	13.31250	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

116

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.040711
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	1.8128

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.0375	4	3
A			
A	15.3950	4	2
B	13.1375	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

117

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.040711
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	2.7214

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.0375	4	3
A			
B	15.3950	4	2
B			
B	13.1375	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

118

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.973605
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	8.8653

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	17.0100	4	3
A			
A	14.9925	4	2
A			
A	14.0775	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

119

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.973605
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	13.309

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	17.0100	4	3
A			
A	14.9925	4	2
A			
A	14.0775	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

120

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.303587
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	4.9504

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.6800	4	3
A			
A	15.0600	4	2

121

A				
A	13.4925	4	1	
	Sistema SAS			09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.303587
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	7.4316

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p	H
A	16.6800	4	3	
A				
A	15.0600	4	2	
A				
A	13.4925	4	1	
	Sistema SAS			09:59 Sunday, April 11, 2018

122

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.28427
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	16.282

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p	H
A	16.333	4	3	

A			
A	14.835	4	2
A			
A	13.668	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

123

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.28427
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	24.443

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.333	4	3
A			
A	14.835	4	2
A			
A	13.668	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

124

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.384773
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	10.573

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
----------------	-------	---	--------

125

A	15.4775	4	3
A			
A	13.8425	4	2
A			
A	13.1675	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.384773
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	15.872

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	15.4775	4	3
A			
A	13.8425	4	2
A			
A	13.1675	4	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

126

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	7.09632
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	23.934

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	14.825	4	3
A			
A	14.193	4	2
A			
A	12.925	4	1
Sistema SAS			

09:59 Sunday, April 11, 2018

127

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	7.09632
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	35.93

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	14.825	4	3
A			
A	14.193	4	2
A			
A	12.925	4	1
Sistema SAS			

09:59 Sunday, April 11, 2018

128

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.293469
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	16.305

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	13.848	4	3
A			
A	13.620	4	2
A			
A	13.090	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

129

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A8

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.293469
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	24.477

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	13.848	4	3
A			
A	13.620	4	2
A			
A	13.090	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

130

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.453547
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	10.832

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	13.4300	4	3
A			
A	13.1700	4	2
A			
A	12.6250	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

131

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A9

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.453547
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	16.261

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	13.4300	4	3
A			
A	13.1700	4	2
A			
A	12.6250	4	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

132

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	22.28131
Valor crítico de t	12.70620

Diferencia menos significativa 42.41

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	14.268	4	2
A			
A	12.050	4	1
A			
A	12.048	4	3

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

133

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A10

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	22.28131
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	63.666

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	14.268	4	2
A			
A	12.050	4	1
A			
A	12.048	4	3

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

134

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1

Error de cuadrado medio 0.012572
 Valor crítico de t 12.70620
 Diferencia menos significativa 0.8225

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	16.09333	6	2
B	14.35167	6	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

135

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa 0.05
 Error de grados de libertad 1
 Error de cuadrado medio 0.012572
 Valor crítico del rango estudentizado 17.96883
 Diferencia significativa mínima 0.8225

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	16.09333	6	2
B	14.35167	6	1

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

136

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa 0.05
 Error de grados de libertad 1
 Error de cuadrado medio 0.040711
 Valor crítico de t 12.70620
 Diferencia menos significativa 1.4802

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.4667	6	2
A			
A	14.2467	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

137

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.040711
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	1.4801

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.4667	6	2
A			
A	14.2467	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

138

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.973605
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.2385

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.7883	6	2
A			
A	14.9317	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

139

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.973605
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	7.2383

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.7883	6	2
A			
A	14.9317	6	1

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

140

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.303587
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	4.042

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.2133	6	2
A			

A 14.9417 6 1
Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

141

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.303587
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	4.0419

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.2133	6	2
A			
A	14.9417	6	1

09:59 Sunday, April 11, 2018

142

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.28427
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	13.295

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.078	6	1
A			
A	14.812	6	2

09:59 Sunday, April 11, 2018

143

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.28427
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	13.294

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.078	6	1
A			
A	14.812	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

144

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.384773
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	8.6327

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	14.5367	6	1
A			
A	13.7883	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

145

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.384773
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	8.6324

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
--------------------	-------	---	------

A	14.5367	6	1
A			
A	13.7883	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

146

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	7.09632
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	19.542

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
----------------	-------	---	------

A	15.045	6	1
A			
A	12.917	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

147

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	7.09632
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	19.542

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	15.045	6	1
A			
A	12.917	6	2

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

148

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.293469
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	13.313

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	14.765	6	1
A			
A	12.273	6	2

Sistema SAS 09:59 Sunday, April 11, 2018

149

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A8

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	3.293469

Valor crítico del rango estudentizado 17.96883
 Diferencia significativa mínima 13.313

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	14.765	6	1
A			
A	12.273	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

150

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.453547
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	8.8444

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	14.6850	6	1
A			
A	11.4650	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

151

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A9

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	1.453547
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	8.8442

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	14.6850	6	1
A			
A	11.4650	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

152

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para A10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	22.28131
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	34.628

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	14.657	6	1
A			
A	10.920	6	2

Sistema SAS

09:59 Sunday, April 11, 2018

153

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para A10

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	22.28131
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	34.627

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
--------------------	-------	---	------

A	14.657	6	1
A			
A	10.920	6	2

ANEXO 3

