



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Optimización de la eliminación de fluoruros
mediante la metodología Taguchi para el
reciclado de arenas de moldeo**

Autor:

Martínez Martínez, Álvaro

Tutores:

Irusta Mata, Rubén

García Encina, Pedro A.

**Departamento de Ingeniería Química y
Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, julio 2018.

INDICE

Agradecimientos	5
Resumen	7
Abstract	8
1 Objetivo del TFG	9
2 Introducción	9
2.1 Problemática de los fluoruros	9
2.1.1 ¿Qué son?	9
2.1.2 Afectación de los fluoruros en la salud pública	9
2.2 Arenas de moldeo	10
2.2.1 ¿Qué son?	10
2.2.2 ¿Cómo se contaminan con fluoruros?	10
2.2.3 Requisitos para ser residuo inerte	11
2.2.4 Posterior uso o reciclado	11
2.3 Método Taguchi	12
2.3.1 Filosofía de la calidad de Taguchi	12
2.3.2 Control de calidad Off Line y On Line	13
2.3.3 Relación Señal/Ruido (S/N)	14
2.3.4 Limitaciones	15
2.4 Estado del Arte	15
2.4.1 Experimentación previa a este proyecto	15
2.4.2 Propuesta de este TFG	16
3 Materiales y Métodos	17
3.1 Método experimental	17
3.1.1 Cuarteo de las arenas	17
3.1.2 Lavado de las arenas	18
3.1.3 Toma de muestras	21
3.1.4 Test de lixiviación	22
3.1.5 Método analítico seguido por el LTI	24
3.1.6 Gestión de residuos	25
3.2 Método de tratamiento estadístico	26
3.2.1 ANOVA del Arreglo Ortogonal L ₉	28
3.2.2 ANOVA de la relación S/N del Arreglo Ortogonal L ₉	34
4 Resultados y discusión	37
4.1 Depuración de datos primarios	37
4.2 Transformación de datos primarios en eficacias de extracción de fluoruros	39
4.3 ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉	40

4.4	ANOVA de la relación S/N del Arreglo Ortogonal L ₉	43
5	<i>Estudio económico del proyecto</i>	45
5.1	Gastos materiales	45
5.2	Gastos de mano de obra	47
5.3	Gastos totales	47
6	<i>Conclusiones</i>	49
7	<i>Trabajos Futuros</i>	51
8	<i>Bibliografía</i>	53
	<i>ANEXO. Cálculos</i>	55

Agradecimientos

Al Dr. José Luíz del Valle, por su ayuda y revisión de la metodología Taguchi de la que es un experto.

A mi tutor, Dr. Rubén Irusta Mata, por adecuarse a mis necesidades, su absoluta disponibilidad, su ayuda, sus directrices y su paciencia.

Resumen

En el presente documento se describe el diseño experimental propuesto siguiendo la metodología del diseño de parámetros de Taguchi para encontrar los niveles de los factores de control que optimizan el proceso de lavado de unas arenas de moldeo con elevado contenido en fluoruro [F⁻] para reducir la concentración de éste en las aguas de lixiviación por debajo del valor máximo admisible de 10 mg/kg de arenas de moldeo cuando el test de lixiviación se realiza con una relación de agente lixivante/arena de L/S= 10 L/kg, para de este modo poder ser clasificado como residuo inerte, según se establece en la Orden AAA/661/2013, del 18 de abril, por la que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La experimentación se ha llevado a cabo mediante el proceso de lavado en un lecho fluidizado bajo diferentes condiciones de operación (niveles) de determinadas variables (factores de control). Los factores de control considerados han sido los siguientes:

- Relación de agua de lavado/arena
- Concentración de NaNO₃ en el agua de lavado
- pH de la solución
- Velocidad de fluidización

Durante la experimentación, se ha determinado la concentración de fluoruro en la solución de lavado, así como en las aguas de los test de lixiviación de las arenas y de las arenas lavadas en el lecho fluidizado.

Posteriormente a la experimentación, se ha llevado a cabo un análisis de varianza ANOVA de los factores de control ensayados para poder evaluar, con significación estadística, la contribución de cada uno de los factores en el proceso de extracción de fluoruros de las arenas y estimar los niveles de los factores que optimizan el proceso de extracción. Así mismo, se ha realizado un ANOVA de la relación Señal/Ruido de los resultados, específica de la metodología Taguchi, que nos ha proporcionado información acerca de la robustez o insensibilidad del proceso de extracción frente a los factores de ruido.

Como resultado del plan experimental propuesto, se ha determinado, por tanto, la combinación de los niveles de los factores que optimizan el proceso de extracción de fluoruros presentes en las arenas de moldeo.

La experimentación ha sido llevada a cabo por el alumno Álvaro Martínez Martínez, bajo la supervisión de los Drs. Rubén Irusta Mata y Pedro A. García Encina, en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Medio Ambiente entre los meses de enero y mayo de 2018.

Abstract

This thesis carries out the experimental design proposed following Taguchi's methodology of parameter design, used to determine the levels of the control factors that optimize the washing process of molding sands with high fluorides content [F-] to reduce its concentration in the leaching waters below the maximum admissible value of 10 mg/kg of molding sands when the leaching test is carried out with a leaching agent to sand ratio of L/S = 10 L/kg, thus allowing it to be classified as inert waste, as is established in Order AAA / 661/2013, of April 18, which regulates waste disposal by landfilling.

The experimentation has been carried out by means of the washing process in an extractor under different operating conditions (levels) of certain variables (control factors). The control factors considered were the following:

- Ratio of washing water / molding sand
- Concentration of NaNO₃ in the washing water
- pH of the water solution
- Fluidizing velocity

During the experimentation, the concentration of fluorides in the washing solution and in the water of the leaching tests of the sands and of the sand washed in the extractor were determined.

After the experimentation, a variance analysis (ANOVA) of the control factors tested was carried out in order to evaluate, with statistical significance, the contribution of each factor in the sand fluorides extraction process and assess the levels of the factors that optimize the extraction process. Likewise, an ANOVA on the Signal to Noise ratio (S/N) of the results was performed, which is specific to Taguchi's methodology and that can provide information about the robustness or insensitivity of the extraction process to noise factors.

As a result of the proposed experimental plan, the combination of the levels of the factors that optimize the extraction process of fluorides present in the molding sands has been determined.

The experimentation has been carried out by the student Álvaro Martínez Martínez, under the supervision of Drs. Rubén Irusta Mata and Pedro A. García Encina, in the laboratories of the Department of Chemical Engineering and Environmental Technology from January to May 2018.

1 Objetivo del TFG

El objetivo del presente proyecto es obtener la combinación óptima de los niveles de los factores de control ensayados (variables de operación) que minimice la concentración de Fluoruros [F⁻] en las arenas de moldeo tras una extracción en lecho fluidizado con una solución acuosa, de modo que se pueda alcanzar una concentración de fluoruros en las arenas por debajo del valor límite de 10 mg/kg de arena, para que éstas puedan ser calificadas como residuo inerte según se establece en la Orden AAA/661/2013 del 18 de abril, por la que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertederos.

2 Introducción

2.1 Problemática de los fluoruros

2.1.1 ¿Qué son?

Los fluoruros son compuestos binarios o sales de Flúor y otro elemento. El fluoruro de sodio, por ejemplo, se añade a menudo a los suministros de agua potable y a una gran variedad de productos dentales como en las pastas dentífricas que pueden ayudar a prevenir la aparición de las caries dentales entre otras cosas.

Los fluoruros se encuentran en la naturaleza, se pueden liberar al aire por medio del viento y, además, cuando las sustancias que los contienen se calientan a altas temperaturas.

Los fluoruros en el agua pueden asociarse con diferentes elementos presentes en la misma, tales como el calcio y magnesio en agua de mar y el aluminio en agua dulce. Cuando se depositan en el suelo, los fluoruros forman fuertes asociaciones con los componentes del mismo, pero con el movimiento del agua a través del suelo, puede arrastrar pequeñas cantidades de los fluoruros.

2.1.2 Afectación de los fluoruros en la salud pública

Como se ha mencionado anteriormente, pequeñas cantidades de fluoruros se añaden a productos dentales para prevenir las caries, sin embargo, la exposición a altas cantidades de fluoruros puede dañar la salud.

Una enfermedad grave que puede provocar tal exposición es la fluorosis del esqueleto, que provoca un aumento en densidad de los huesos, dolor en articulaciones y limitar el movimiento de las mismas, aunque en los casos más graves, pero también menos comunes, puede afectar a la columna vertebral dándole rigidez total. Este aumento en la densidad de los huesos los hace más frágiles, por lo que el riesgo de fracturas en personas de edad avanzada es más alto. La ingesta de grandes cantidades de fluoruro puede producir dolores en el estómago, vómitos y diarrea e incluso pueden afectar a corazón y causar la muerte.

Los fluoruros también pueden provocar fluorosis dental en las dentaduras de los niños que estén aún en proceso de desarrollo cuando los dientes se forman en la mandíbula y antes de que aparezcan en las encías, una vez han salido de la encía no se puede desarrollar una fluorosis dental que provoque la pérdida del diente. (Carey CM. 2014)

2.2 Arenas de moldeo

2.2.1 ¿Qué son?

La arena como tal se puede definir como partículas granulares que provienen de la desintegración, erosión o molienda de diferentes rocas. Es un material que consiste en pequeños granos de minerales y rocas. Los yacimientos de la arena están en los sitios de acumulación de agua (ríos, lagos, playas, etc.), aunque también se pueden encontrar en sistemas montañosos y montes.

Las arenas de moldeo son arenas cuya base es la sílice, que no tiene cohesión, pero sí es resistente al calor por su elevado punto de fusión.

2.2.2 ¿Cómo se contaminan con fluoruros?

Como se ha mencionado anteriormente, los fluoruros se encuentran en las rocas y suelo, así como en el aire y el ambiente que nos rodea por lo que es fácil que en la molienda de alguna de las rocas para obtener arena haya grandes concentraciones de fluoruros. Aunque pueden ser varias las causas de contaminación, pues tanto el Flúor como el fluoruro son de los elementos más abundantes que existen en la corteza terrestre.

Sin embargo, las arenas objeto de este estudio son arenas de moldeo agotadas que han sido contaminadas con aditivos fluorados empleados para su reutilización en

varios ciclos de moldeo. Estas arenas una vez que ya no son aptas para su reutilización como arenas de moldeo deben ser gestionadas como un residuo peligroso a no ser que se reduzca su contenido en fluoruro por debajo de 10 mg/kg, por tanto, la extracción del exceso de fluoruro permite calificarlas como residuo inerte, lo que facilita su reciclado en la industria ladrillera y/o cerámica.

2.2.3 Requisitos para ser residuo inerte

El contenido en fluoruro lixiviable de las arenas debe estar por debajo del valor máximo admisible de 10 mg/kg de arena cuando el test de lixiviación se realiza con una relación lixiviante/arena L/S= 10 L/kg, para así poder ser clasificado como residuo inerte según se establece en la Orden AAA/661/2013 del 18 de abril del Real Decreto 1481/2001 del 27 de diciembre por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

2.2.4 Posterior uso o reciclado

Los procesos de fundición generan diferentes tipos de residuos, de todo ellos, los residuos de arena son los más cuantiosos y corresponden al principal problema ambiental de las empresas que se dedican a la fundición. La composición de las mismas es variable en función de los materiales utilizados y el propio proceso de fundición.

Los elementos más importantes en los residuos de arenas son los restos de metales pesados como cobre, plomo o níquel y los aglomerantes químicos utilizados para las propias arenas como el fenol o el formaldehído. Si las concentraciones de estos residuos son muy elevadas, se pueden provocar daños tanto en la salud como en el ecosistema.

Para las arenas residuales, si no son residuos peligrosos, en cuyo caso deben confinarse en un depósito de seguridad, hay dos opciones: reutilización o reciclaje. La reutilización consiste en la recuperación de las mismas para el mismo uso en el que fueron utilizadas, mientras que el reciclaje consiste en adaptarlas para un uso distinto como puede ser la fabricación de cementos o asfaltos, por ejemplo. La industria cada vez más toma conciencia en avanzar hasta el vertido cero que consiste en o no generar residuos o generar residuos que puedan ser utilizados para otra actividad. En este caso, las arenas suponen una importante fuente de valor material por su alto contenido en sílice y sus propiedades físicas uniformes, lo cual hace más grande el interés a realizar diversos proyectos de investigación para

adoptarlas como materia prima secundaria para diversos sectores como puede ser la industria cerámica y ladrillera.

2.3 Método Taguchi

2.3.1 Filosofía de la calidad de Taguchi

Después de la Segunda Guerra Mundial, los aliados vieron que la calidad del sistema de telefonía de los japoneses era extremadamente pobre. Para tratar de mejorar esto, los aliados recomendaron a Japón la creación de un establecimiento de investigación similar a "The Bell Laboratories" que usaban los Estados Unidos para desarrollar y mejorar el sistema de comunicación estadounidense. Japón decidió fundar la "Electrical Communication Laboratories (ELC)" con el Dr. Genichi Taguchi al cargo del departamento de mejora de la calidad y la producción. Taguchi observó que se estaban gastando mucho dinero en experimentación y pruebas y se mostraba poco interés al proceso creativo para minimizar el gasto en experimentación.

Decidió comenzar a desarrollar nuevos métodos de optimización en procesos de experimentación de ingeniería. Desarrolló técnicas que hoy se conocen como "Metodología Taguchi". Sus grandes contribuciones no sólo se basan en formulación matemática, sino que han llegado a convertirse en la filosofía de las empresas. Su metodología es en realidad un concepto que produce una potente mejora de calidad que difiere de las prácticas tradicionales.

No exento de polémica, hay dos puntos de vista para esta metodología. Por un lado, hay quien sostiene que la contribución del Dr. Taguchi en el campo del control de la calidad es uno de los más grandes avances de las últimas décadas, pero, por otro lado, hay quienes sostienen que algunas de las ideas propuestas por el Dr. Taguchi no eran nuevas o no fueron desarrolladas por el propio Taguchi. En este TFG no se van a esclarecer estos puntos de vista, sino que simplemente se utilizará la metodología desarrollada para alcanzar el objetivo propuesto en este estudio.

Taguchi expuso una excelente filosofía para el control de calidad en la fabricación. Con su metodología ha conseguido que las empresas valoren la calidad por encima de incluso la producción. Por ejemplo, la compañía estadounidense "Ford Motor Company" decretó que todos sus ingenieros tienen que tener formación en la Metodología Taguchi y que se usen estos principios para la resolución de las cuestiones de calidad. La filosofía Taguchi se basa en tres conceptos:

1. La calidad debe ser diseñada en el producto y no cuando se inspeccione este en busca de defectos.

2. La calidad es el mejor indicador para minimizar la desviación del producto objetivo. Los productos deben, además, ser diseñados de tal manera que sean inmunes a los factores que no se puedan controlar.
3. El coste de la calidad debe ser medida como una desviación del estándar y las pérdidas deben ser medidas en todo el sistema.

Taguchi, junto con el Dr. Deming, observaron que el 85% de la mala calidad de los procesos productivos son referidos al propio sistema de producción mientras que solo el 15% son atribuibles a los trabajadores por lo que desarrollaron diferentes sistemas de producción robustos o insensibles a las variaciones del clima, las máquinas y otros factores externos que no se puedan prever ni controlar. Los tres principios anteriormente descritos fueron la guía en el desarrollo de estos sistemas, probando con los diferentes niveles de los factores que afectaban a la calidad de la producción.

Estos pasos normalmente arrojan luz sobre la necesidad, o no, de usar mejores materiales, nuevos equipamientos, mayor gasto en inspecciones, etc.

2.3.2 Control de calidad Off Line y On Line

En el estudio de la calidad de las arenas para que cumplan con las especificaciones de contenido en fluoruros que marca la Orden previamente mencionada en el apartado 2.2.3 de la presente memoria, se distinguen dos aspectos: La calidad del diseño y la calidad de la conformidad. El método Taguchi los nombra como calidad Off Line y calidad On line respectivamente.

La calidad Off Line está relacionada con los siguientes puntos:

1. Correcta identificación de las necesidades y especificaciones que marca la Orden sobre la admisión de residuos en vertedero.
2. Modificación de las arenas de moldeo para así poder cumplir con las especificaciones de la Orden.
3. Diseño de un método de extracción de fluoruros.
4. Desarrollo de trabajos y maquinaria adecuados.

Para definir la calidad Off Line del presente estudio, el método Taguchi propone dos etapas:

- I. Modificación de las arenas de moldeo.
- II. Diseño del proceso, para el caso de estudio, el método de extracción de fluoruro.

En la etapa (I) se procede a la modificación de las arenas. En esta etapa el objetivo es cumplir con las necesidades adoptadas por la Orden procurando que el proceso de extracción sea sencillo. En la etapa (II) es donde se crean los elementos necesarios (factores) para llevar a cabo el método de extracción de los fluoruros. En concreto, los puntos (1) y (2) se consideran de la etapa (I) mientras que los puntos (3) y (4) de la etapa (II).

Para el diseño de la calidad Off Line se distinguen tres pasos:

- Diseño del sistema
- Diseño de los parámetros
- Diseño de la tolerancia

Mientras que para el diseño de calidad On Line se distinguen dos:

- Métodos de control de calidad y producción
- Relaciones con los clientes

En los métodos de control de calidad y producción se encuentran: Proceso de diagnóstico y ajuste, Predicción y corrección y Medición y acción.

2.3.3 Relación Señal/Ruido (S/N)

Mediante la experimentación es como tradicionalmente se han identificado los efectos de los factores sobre la calidad de una característica.

La relación señal/ruido (S/N), es una medida de la robustez utilizada para identificar los factores de control que reducen la variabilidad de un producto o proceso al limitar los efectos de los factores que no se pueden controlar (ruido). Los factores de control son los parámetros de diseño y proceso que se pueden controlar. En cambio, los factores que no pueden ser controlados durante la producción o el uso del producto, pero sí pueden controlarse durante la experimentación son los factores de ruido.

En un proceso con diseño de Taguchi, los factores de ruido son manipulados para que pueda haber variabilidad en la experimentación y, en función de los resultados obtenidos, identificar la configuración óptima de los factores de control que hacen del proceso o producto algo robusto o insensible a la variación que puedan provocar los factores de ruido. Valores más altos de la relación (S/N) suponen combinaciones de niveles de los factores de control que minimizan los efectos de los factores de ruido.

Las principales medidas de la variación de la relación S/N, dependiendo el objetivo de estudio, son:

- Aproximación al valor nominal (Nominal–Mejor)
- Aproximación al valor más pequeño (Menor–Mejor)
- Aproximación al valor más grande (Mayor–Mejor)

Lo más habitual es encontrarse estudios en el que la relación S/N mide la variación de la respuesta con respecto al valor nominal bajo diferentes condiciones de los factores de ruido. Este TFG utilizará para el estudio de la relación S/N la aproximación Mayor-Mejor correspondiente a la variable respuesta porcentaje de extracción de fluoruro de las arenas mediante su lavado (Mayor porcentaje de extracción, mejor)

2.3.4 Limitaciones

Dos de las principales limitaciones de este método son:

- El uso de un elevado número de factores que provoca que el tratamiento de los resultados de las diferentes combinaciones no pueda ser estudiado con profundidad.
- La razón S/N no siempre proporciona resultados deseados. En algunos casos se ha podido comprobar que no hace eficiente el uso de datos experimentales

Sin embargo, aún con estos inconvenientes, esta metodología ha tenido gran aceptación a nivel mundial en el ámbito de la consecución de la mejor calidad.

2.4 Estado del Arte

2.4.1 Experimentación previa a este proyecto

El presente TFG tiene su origen en un estudio técnico anterior en el cual no se consiguió el objetivo de reducir los niveles de fluoruros por debajo del nivel crítico marcado por la normativa de un lote de arenas cuya concentración de fluoruros superaba el límite.

En el estudio se llevaron a cabo ensayos puntuales modificando individualmente algunas variables de operación sin seguir ningún plan experimental basado en un Diseño de Parámetros. En resumen, mientras que el estudio técnico previo a este TFG puso de manifiesto la posibilidad de eliminar el contenido en fluoruro lixiviable de las arenas de moldeo, el presente estudio tiene como objetivo encontrar bajo qué condiciones de operación se puede lograr maximizar la extracción de fluoruros.

2.4.2 Propuesta de este TFG

Este proyecto propone un Diseño de Parámetros para el proceso de lavado de arenas de moldeo en lecho fluidizado, para de este modo extraer la máxima cantidad posible de su contenido en fluoruros lixiviables. En el diseño de parámetros se han considerado 4 factores a 3 niveles cada uno, operando en un extractor de lecho fluidizado para así mejorar el contacto entre la solución y las arenas.

Los factores seleccionados han sido: La relación de volumen de agua de lavado por unidad de masa de las arenas lavadas (AL), la salinidad de la solución mediante la adición de NaNO_3 (NaNO_3), la basicidad de la solución mediante la adición de NaOH (pH) y la Velocidad de Fluidización (VF), a la que circula la solución de lavado en el lecho.

Además de tratar de obtener el mejor proceso para la extracción de fluoruro con esta experimentación, también se propone la utilización de la metodología Taguchi para tratar de hacer del proceso de extracción un proceso robusto o insensible a agentes externos que no se puedan controlar ni prever.

3 Materiales y Métodos

3.1 Método experimental

En este apartado se va a detallar todo el procedimiento que se ha llevado a cabo para la extracción de los fluoruros de las arenas de moldeo.

Para llevar a cabo la experimentación se ha requerido de la utilización de equipos de protección individual (EPIs), pues las arenas son arenas recicladas y contienen metales pesados y sustancias indeterminadas. Además, al ser de baja granulometría, se corre el riesgo de que en el caso de inhalar el polvo se introduzcan partículas en el organismo que pueden no salir de él. Los EPIs que se han utilizado son los siguientes: Guantes, gafas de protección totalmente cubiertas para evitar intrusión en los ojos y mascarilla para evitar inhalar el polvo y las arenas en suspensión, además de la correcta indumentaria de laboratorio para evitar que las arenas se queden en la ropa.



Figura 1. EPIs utilizados.

A continuación, se detallará paso a paso el desarrollo de la experimentación:

3.1.1 Cuarteo de las arenas

Este cuarteo tiene como fin el homogeneizar la muestra de arena. Consiste en, partiendo de una gran cantidad de arena, dividirla en 4 partes y escoger dos, las partes que deseamos se devuelven a la bolsa de la arena. Se mezclan bien las muestras escogidas y se repite el proceso. Así hasta obtener una muestra suficiente como para realizar el experimento por duplicado y los test de lixiviación correspondientes.

Para obtener una muestra suficientemente homogeneizada hay que cuartear la arena en al menos dos ocasiones. Para hacer eso, se tenía que coger una muestra

inicial de unos 10 kg de arena del lote, cuartearla, escoger dos muestras y homogeneizar. De este modo se reduce la muestra de 10 kg a aproximadamente 5 kg para después volver a cuartear y homogeneizar y así obtener una muestra correctamente homogeneizada de aproximadamente 2.5 kg. Esta es la cantidad que se necesita para hacer el experimento, pues cada experimento se realiza por duplicado y por cada experimento se utiliza 1 kg de arena, y sin olvidar que se necesitará algo más de arena para poder hacer el test de lixiviación.

3.1.2 Lavado de las arenas

Para la extracción de los fluoruros de las arenas mediante lavado, se ha utilizado el lecho de fluidizado que se muestra en la Figura 2. Este dispositivo está formado por dos cilindros concéntricos de 2 metros de alto y 13 centímetros de diámetro el cilindro interior y de 20 centímetros el cilindro exterior. El cilindro interior, donde tiene lugar la fluidización, cuenta con hasta 4 rebosaderos a diferentes alturas, mientras que el encamisado exterior cuenta con 2, una en cada extremo del cilindro y permite mantener termostatado el conjunto.

En este proyecto se utilizará exclusivamente el cilindro interior, ya que todos los experimentos de lavado se han realizado a temperatura ambiente.



Figura 2. Lecho fluidizado utilizado para el lavado de las arenas.

De las arenas cuarteadas previamente, se toma una muestra de 1 kg para llevar a cabo el experimento y se introduce en el lecho. Se ha fijado la cantidad de 1 kg de arena cuarteada para la ejecución de todos los experimentos.

Para mejorar la fluidización y evitar que la arena pudiera taponar por sedimentación la tubería de distribución de la solución de lavado, se emplearon piedras de acuario como las que pueden verse en la Figura 3.



Figura 3. Piedras de acuario para mejorar la distribución del agente fluidizante.

Posteriormente, y con el devenir de los experimentos, se detectaron problemas que fueron provocados por las propias piedras, aunque también por el diseño del equipo. El lecho utilizado tiene un disco perforado en la parte inferior del mismo para mejorar la fluidización, pero, sin embargo, no la mejoraba pues la perforación tiene pocos agujeros y de diámetro muy grande. Un correcto diseño del disco hubiera sido una perforación del disco con más agujeros de un diámetro menor.

El primer problema que se detectó fue que las arenas se depositaban entre los huecos de las piedras provocando que no fluidizaran correctamente, por lo que se decidió no utilizar las piedras en los siguientes experimentos. Posteriormente, y en los experimentos cuya Velocidad de Fluidización era la más baja, se detectó que las arenas de mayor granulometría sedimentaban hasta llegar a la tubería de distribución provocando aumentos de presión e, incluso, en una ocasión provocaron un tapón que impidió el correcto desarrollo del experimento. Por tanto, se decidió reutilizar las piedras en aquellos experimentos cuya Velocidad de fluidización era la más baja.

Para realizar la fluidización se utilizó una bomba de desplazamiento positivo (peristáltica) de la casa Watson Marlon 520S (Figura 4), que permite adecuarse a las condiciones de la experimentación.



Figura 4. Bomba peristáltica Watson Marlon 520S.

Una vez se ha llenado el extractor con el volumen de solución de lavado correspondiente, se conecta la tubería de succión al rebosadero y comienza el proceso de extracción mediante fluidización. Esta fluidización se ha mantenido, en todos los casos, por un periodo de 24 horas.

En los experimentos en los que se ha operado con la velocidad de fluidización más baja, era común una acumulación de las arenas en la parte baja del reactor, provocando un incremento de la presión en la tubería que, en ocasiones, provocó que las uniones se soltaran, derramando así parte de la solución de lavado. También era común que, una vez acabado el experimento y cerradas las válvulas para su lavado, parte de las arenas sedimentara y se introdujera en la tubería por lo que era conveniente realizar un cambio de la misma cada cierto tiempo.

3.1.3 Toma de muestras

Pasadas 24h después del comienzo de la fluidización, se recogen tanto la solución de lavado como las arenas por medio de los rebosaderos laterales y la apertura de la parte inferior del extractor.

Con respecto a la solución de lavado, se toman 6 muestras que se centrifugarán para así separar los sólidos en suspensión. Se centrifugan durante 10 minutos a la velocidad de 10000 rpm y 4°C para no dañar la propia centrifuga.



Figura 5. Centrifuga Sorvall Legend RT+.

La solución centrifugada se filtra por medio de un filtro de vacío, como el de la Figura 6, con filtros de membrana de 0.45 μm y se toman dos tubos *Falcon*[®], a los que se les llamará en adelante como “Solución de lavado”, que se conservarán en la cámara de frío hasta su análisis en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid.

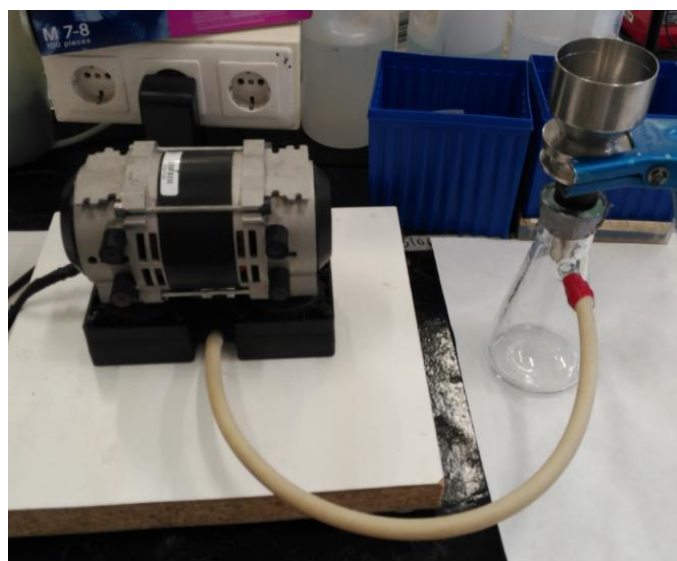


Figura 6. Filtro de Vacío.

Por otra parte, la arena ya lavada es enjuagada con agua destilada para eliminar la solución de lavado superficial, y depositada en un crisol e introducida en la estufa que se muestra en la Figura 7, a una temperatura de 100°C para eliminar la humedad de las arenas lavadas. También se introduce en la estufa una muestra de arenas sin lavar para extraer toda la humedad. Este proceso de secado también dura 24 horas.



Figura 7. Estufa MEMMERT Be400.

3.1.4 Test de lixiviación

En los diferentes países europeos se han realizado ensayos para caracterizar y evaluar los constituyentes que pueden lixiviarse de los residuos. Se considera la liberación de constituyentes solubles, al ponerse en contacto con agua, como el principal mecanismo de liberación que puede originar un riesgo potencial para el medio ambiente durante la reutilización o eliminación de los residuos. Estos ensayos están destinados a identificar las propiedades de los lixiviados de los residuos.

En el presente estudio se han llevado a cabo los denominados ensayos de “conformidad”, que se emplean para determinar si el residuo cumple con los valores de referencia específicos. Existen 4 Normas europeas (EN 12457) que se basan en diferentes relaciones líquido/sólido (L/S) y diferentes tamaños de partículas, ya que estos parámetros, entre otros, juegan un importante papel en el procedimiento de la lixiviación.

Dadas las características del residuo arenoso a testar, se ha tomado como referencia la Norma UNE-EN 12457-2 – *Ensayo por lotes de una etapa para una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o*

sin reducción de tamaño). Esta norma europea se ha desarrollado para investigar principalmente componentes inorgánicos de los residuos (como es el caso de los fluoruros). No tiene en cuenta las características particulares de los constituyentes orgánicos no polares ni las consecuencias de los procesos microbiológicos en residuos orgánicos degradables.

El proceso de ensayo especificado en esta norma europea produce un eluato que posteriormente debe caracterizarse física y químicamente de acuerdo a métodos normalizados apropiados.

Este test consiste en poner en contacto las arenas con un agente lixiviante en condiciones definidas, suponiendo que se consigue el equilibrio o se está cerca del equilibrio entre la fase líquida y sólida durante la duración del ensayo, para así determinar la concentración de equilibrio de los componentes lixiviados (en este caso fluoruros) en el eluato.

De acuerdo con la norma UNE-EN 12457-2 (AENOR 2003), los test de lixiviación deben hacerse con una relación de agente lixiviante/arena seca de $L/S=10$ L/kg. Por lo tanto, teniendo en cuenta el porcentaje de humedad (MC) que pueda contener la muestra de arena, el volumen de lixiviante (L) a emplear para una cantidad de arena seca MD, será el que se obtiene con la expresión [1].

$$L = \left(10 - \frac{MC}{100}\right) * MD \quad [1]$$

Donde:

L es el volumen del lixiviante a emplear (L)

MD es la masa seca de la muestra de arena ensayada (kg)

MC es el contenido en humedad de la muestra (%).

En este proyecto se van a realizar los test bajo condiciones de 0% humedad al haber secado las muestras en la estufa durante las 24 horas previas al ensayo de lixiviación por lo que se aplicará la relación de $L/S=10$ L/kg siendo L el volumen de agua destilada tipo II y S la cantidad de arena de moldeo seca.

Siguiendo las directrices de la norma UNE-EN 12457-2, el test se ha realizado en un equipo de agitación de 6 palas como el de la Figura 8, con una velocidad de agitación de 20 rpm durante 24 horas.

Los test de lixiviación se han llevado a cabo en todos los casos sobre 3 muestras de 0.09 kg de arena lavada y 1 muestra de 0.09 kg de arena sin lavar, todas las muestras de arena completamente secas. Estas arenas se han lixiviado con 0.9 L de

lixiviante (agua destilada) según estable la norma UNE-EN 12457-2. Simultáneamente se realizó un ensayo en blanco únicamente con el lixiviante.



Figura 8. Equipo de agitación de 6 palas.

Una vez finalizadas las 24 horas del test de lixiviación, se dejaron reposar las suspensiones de los vasos de precipitados unos 15 minutos y, posteriormente, se tomaron muestras de los eluatos de todos los vasos obteniendo así un total de 5 muestras (3 correspondientes a los eluatos de los test de lixiviación de las arenas lavadas (que en adelante se ha etiquetado como "Lix Arena Lavada"), 1 correspondiente al eluato del test de lixiviación de las arenas sin lavar (que en adelante se ha etiquetado como "Lix Arena sin lavar") y 1 muestra del lixiviante que es el "Blanco" del ensayo. Todas las muestras se almacenaron en la cámara fría hasta su posterior análisis en el LTI.

En resumen, según lo expuesto en los apartados 3.1.3 y 3.1.4, para cada ensayo de lavado de arenas con solución acuosa se generaron 7 muestras líquidas a analizar: 2 muestras de "Solución de lavado", 1 muestra de eluato de "Lix Arena sin lavar", 3 muestras de eluato de "Lix Arena Lavada" y 1 muestra de "Blanco". Todas estas muestras fueron analizadas en el LTI para determinar su concentración de fluoruros.

3.1.5 Método analítico seguido por el LTI

La concentración de fluoruros en la fase líquida proveniente de los diferentes ensayos de lixiviación y lavado en lecho fluidizado se analizaron mediante cromatografía iónica (CI). A continuación, se muestran las especificaciones sobre el método de análisis proporcionadas por el LTI:

- Detector de conductividad (850 Professional IC 1)
- Columna:
 - METROSEP A Supp 7 – 250. 250 mm longitud x 4.0 mm DI

- Eluyente 3,6 Mm Na_2CO_3
- Supresión química CD (J002)
- Temperatura de la columna 45°C
- Cada muestra se analiza por duplicado.

3.1.6 Gestión de residuos

Toda la arena sobrante tras realizar los test de lixiviación y experimentos en el lecho fluidizado se introdujo en bolsas de plásticos de cierre hermético, asegurándose del cierre de las mismas, y se depositaron en su correspondiente contenedor para su correcta gestión.



Figura 9. Residuos en contenedor.

3.2 Método de tratamiento estadístico

Para el estudio de los factores que afectan a un producto o proceso, Taguchi se basa en un conjunto de matrices del diseño, estas matrices se conocen como diseños o arreglos ortogonales. Un ejemplo de diseño ortogonal es la factorial 2^k . Taguchi propone la nomenclatura numérica de 1 y 2 para denotar los niveles bajo y alto respectivamente en vez de la simbología clásica (+,-) porque así se puede considerar la posibilidad de añadir más niveles. Por ejemplo, para el diseño 2^7 de 7 factores con dos niveles, Taguchi considera el arreglo ortogonal L_8 de la Tabla 1 (Ranjit K. Roy. 1990).

Tabla 1. Ejemplo Diseño Ortogonal (L_8) de Taguchi

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 2 & 1 & 1 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 2 & 1 & 2 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 2 & 2 & 1 & 2 & 1 \\ 2 & 2 & 1 & 1 & 2 & 2 & 1 \\ 2 & 2 & 1 & 2 & 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Esta matriz es referida como matriz del diseño L_8 . Tiene 7 columnas ortogonales y 8 filas, en contraste con los $2^7 = 128$ experimentos que constituirían la matriz de diseño de un diseño factorial completo de 7 factores con dos niveles.

Taguchi considera los diseños ortogonales fraccionados con dos niveles: $L_4, L_8, L_{12}, L_{16}, L_{32}, L_{64}$, mientras que para tres niveles incluye $L_9, L_{18}, L_{27}, L_{81}$. En general un diseño L_n está definido mediante una matriz de diseño con n filas y permite considerar hasta $n - 1$ factores.

Cuando se quieren reducir las filas de la matriz de diseño se produce una pérdida que puede verse reflejada en:

- Pérdida de capacidad para estimar las interacciones entre los factores.
- Pérdida de capacidad para estimar efectos principales.

La selección de un diseño ortogonal según Taguchi se realiza en función de los grados de libertad de la siguiente manera. Un diseño L_n tiene asociados $n - 1$ grados de libertad, por tanto, un diseño apropiado para el desarrollo del estudio es el más pequeño cuyos grados de libertad están justo por encima de los grados de libertad asociados con todos los factores e interacciones. El proceso de selección podría resumirse de la siguiente manera:

1. Cada factor con L niveles tiene $L - 1$ grados de libertad.

2. Los grados de libertad que tiene una interacción de factores son el producto de los grados de libertad de los factores principales que la dan.
3. Los grados de libertad de todos los factores y sus interacciones se suman para obtener el total de grados de libertad (f_T) requeridos para la experimentación.
4. Se selecciona el L_n más pequeño por el cual $n - 1 \geq f_T$ y que puede acomodar a los factores e interacciones que intervienen en el experimento.

Siguiendo esta metodología, se propone un diseño de ortogonal L_9 de 4 factores de control a 3 niveles cada uno como el que se presenta en la Tabla 2, para estudiar la eficacia de la extracción de los fluoruros de las arenas de moldeo mediante un proceso de lavado en lecho fluidizado. Cada fila del arreglo ortogonal L_9 se corresponde a un experimento en las condiciones que vienen fijadas por los niveles de los factores correspondientes. Así mismo, se hará una réplica de cada experimento, lo que significa que cada experimento se hará por duplicado por lo que el total de experimentos será de 18. Este diseño factorial fraccional nos proporciona información estadística relevante de $3^4 = 81$ experimentos.

Tabla 2. Arreglo Ortogonal L_9 propuesto.

Experimento	Nivel Factor 1	Nivel Factor 2	Nivel Factor 3	Nivel Factor 4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Los factores de control, y los niveles, que se han utilizado en la experimentación han sido los siguientes:

- Factor 1 (**AL**): Relación de Agua de Lavado/Arenas de moldeo:
 - Nivel 1: 5 L/kg de arena seca
 - Nivel 2: 9 L/kg de arena seca
 - Nivel 3: 11 L/kg de arena seca
- Factor 2 (**NaNO₃**): Concentración de NaNO₃ en el Agua de Lavado:
 - Nivel 1: 0 mg/L de NaNO₃
 - Nivel 2: 136 mg/L de NaNO₃
 - Nivel 3: 272 mg/L de NaNO₃
- Factor 3 (**pH**): Adición de NaOH al Agua de Lavado:
 - Nivel 1: No se añade

- Nivel 2: Se añade NaOH hasta pH=9
- Nivel 3: Se añade NaOH hasta pH=12
- Factor 4 (VF): Velocidad de Fluidización:
 - Nivel 1: 1 mm/s equivalente a un caudal de 0.78 L/min de solución de lavado
 - Nivel 2: 2 mm/s equivalente a un caudal de 1.56 L/min de solución de lavado
 - Nivel 3: 3 mm/s equivalente a un caudal de 2.34 L/min de solución de lavado

Luego el Arreglo Ortogonal que se ha seguido es el que se detalla en la Tabla 3:

Tabla 3. Arreglo Ortogonal fijado para el plan experimental.

Experimentación				
Experimento	AL (L/kg)	NaNO3 (mg/L)	pH	VF (mm/s)
1	5	0	*	1
2	5	136	9	2
3	5	272	12	3
4	9	0	9	3
5	9	136	12	1
6	9	272	*	2
7	11	0	12	2
8	11	136	*	3
9	11	272	9	1

* Solución de lavado sin adición de NaOH

3.2.1 ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉

En primer lugar, y antes de comenzar con el Análisis de Varianza del Arreglo Ortogonal, se indica la nomenclatura que se utilizará para su cálculo:

- n : Número de experimentos
- r : Número de repeticiones
- P(%) : Porcentaje de contribución
- T : Suma total (de resultados)
- SS : Suma de cuadrados
- ST : Suma de cuadrados totales
- f_e : Grados de libertad del error
- F : Ratio Varianza
- \bar{Y}_t : Variable Respuesta Promedio
- S' : Suma Pura de cuadrados
- V : Varianza
- CF : Factor de corrección
- e : Error
- f_i : Grados de libertad de i
- f : Grados de libertad
- f_T : Grados de libertad total
- Y_{ij} : Valores de la variable Respuesta
- $\langle T \rangle$: Promedio del Total

Para llevar a cabo el Análisis de Varianza del Arreglo Ortogonal L_9 se han transformado los datos primarios de concentraciones de fluoruros en la variable respuesta la Eficacia de Extracción (η_{Ext}) de los fluoruros en cada uno de los experimentos de lavado en lecho fluidizado. Para ello, y como los resultados de los análisis del LTI vienen dados en concentración de fluoruros en las soluciones analizadas (ppm), se ha transformado ésta en masa de fluoruro extraída por unidad de masa de arena de la que procede ($C_{F,Ar}$ expresado en mg de F/kg de arena), y así poder determinar la eficacia de extracción (η_{Ext}) de los fluoruros en el proceso de lavado en lecho fluidizado, aplicando la expresión [2].

$$\eta_{Ext} = \frac{(C_{F,Ar})_{sin\ lavar} - (C_{F,Ar})_{lavada}}{(C_{F,Ar})_{sin\ lavar}} \quad [2]$$

Esta transformación se ha realizado según establece la norma UNE-EN 12457-2, tal y como se ha indicado en el apartado 3.1 Método experimental de la presente Memoria.

Cada experimento del Arreglo Ortogonal L_9 se ha realizado dos veces (2 réplicas) y para cada réplica se han tomado muestras por triplicado. De esta forma, para cada experimento se han obtenido 6 repeticiones de la variable respuesta de eficacia de extracción de fluoruros (Y_{ij} , donde $i=1, 2, 3, \dots, 9$ y $j=1, 2, 3, \dots, 6$). En la Tabla 4 se recoge la estructura del Arreglo Ortogonal L_9 sobre el que se ha realizado el ANOVA.

Tabla 4. Estructura del Arreglo Ortogonal generado.

Nº Exp	AL	NaNO3	pH	VF	VARIABLE RESPUESTA η_{Ext} (Y_{ij})						Promedio \bar{Y}_i
					Y_{i1}	Y_{i2}	Y_{i3}	Y_{i4}	Y_{i5}	Y_{i6}	
1	1	1	1	1	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	Y_{14}	Y_{15}	Y_{16}	\bar{Y}_1
2	1	2	2	2	Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	Y_{24}	Y_{25}	Y_{26}	\bar{Y}_2
3	1	3	3	3	Y_{31}	Y_{32}	Y_{33}	Y_{34}	Y_{35}	Y_{36}	\bar{Y}_3
4	2	1	2	3	Y_{41}	Y_{42}	Y_{43}	Y_{44}	Y_{45}	Y_{46}	\bar{Y}_4
5	2	2	3	1	Y_{51}	Y_{52}	Y_{53}	Y_{54}	Y_{55}	Y_{56}	\bar{Y}_5
6	2	3	1	2	Y_{61}	Y_{62}	Y_{63}	Y_{64}	Y_{65}	Y_{66}	\bar{Y}_6
7	3	1	3	2	Y_{71}	Y_{72}	Y_{73}	Y_{74}	Y_{75}	Y_{76}	\bar{Y}_7
8	3	2	1	3	Y_{81}	Y_{82}	Y_{83}	Y_{84}	Y_{85}	Y_{86}	\bar{Y}_8
9	3	3	2	1	Y_{91}	Y_{92}	Y_{93}	Y_{94}	Y_{95}	Y_{96}	\bar{Y}_9

A continuación, se indica el procedimiento seguido para determinar los grados de libertad y resto de parámetros descritos anteriormente.

$$n = 9 \text{ (Número de experimentos del Arreglo Ortogonal } L_9)$$

Para el cálculo del número total de repeticiones realizadas, r , se procede a la multiplicación de n por el número de muestras obtenidas en cada experimento (Ecuación [3]).

$$r = (n \times 6) \quad [3]$$

Por tanto, el número total de grados de libertad, f_T , es:

$$f_T = r - 1 \quad [4]$$

Siendo los grados de libertad (f_i) de cada uno de los factores de control investigados:

$$f_{AL} = L_{AL} - 1 = 3 - 1 = 2 \quad [5]$$

$$f_{NaNO_3} = L_{NaNO_3} - 1 = 3 - 1 = 2 \quad [6]$$

$$f_{pH} = L_{pH} - 1 = 3 - 1 = 2 \quad [7]$$

$$f_{VF} = L_{VF} - 1 = 3 - 1 = 2 \quad [8]$$

$$T = \sum Y_{ij} \quad [9]$$

$$CF = T^2 / r \quad [10]$$

$$\langle T \rangle = T / r \quad [11]$$

Los grados de libertad del error vienen determinados por la diferencia entre los grados de libertad totales menos los grados de libertad de los factores de control.

$$f_e = f_T - f_{AL} - f_{NaNO_3} - f_{pH} - f_{VF} \quad [12]$$

Una vez se han obtenido estos parámetros, que se utilizarán más adelante, se realiza el ANOVA para encontrar la contribución relativa de los factores.

- Cálculo de la suma de cuadrados totales.

$$ST = \sum Y_{ij}^2 - CF \quad [13]$$

- Cálculo de la suma de cuadrados (SS) de cada factor:

$$SS_{AL} = \frac{AL_1^2}{N_{AL_1}} + \frac{AL_2^2}{N_{AL_2}} + \frac{AL_3^2}{N_{AL_3}} - CF \quad [14]$$

Siendo AL_L y N_{ALL} la suma y el número de los resultados correspondientes al factor de control AL en su nivel L, respectivamente.

Análogamente para el resto de factores:

$$SS_{NaNO_3} = \frac{NaNO_3_1^2}{N_{NaNO_3_1}} + \frac{NaNO_3_2^2}{N_{NaNO_3_2}} + \frac{NaNO_3_3^2}{N_{NaNO_3_3}} - CF \quad [15]$$

$$SS_{pH} = \frac{pH_1^2}{N_{pH_1}} + \frac{pH_2^2}{N_{pH_2}} + \frac{pH_3^2}{N_{pH_3}} - CF \quad [16]$$

$$SS_{VF} = \frac{VF_1^2}{N_{VF_1}} + \frac{VF_2^2}{N_{VF_2}} + \frac{VF_3^2}{N_{VF_3}} - CF \quad [17]$$

- La Varianza (V) de los factores viene dada por el ratio de la suma de los cuadrados y los grados de libertad de los factores:

$$V_{AL} = SS_{AL} / f_{AL} \quad [18]$$

$$V_{NaNO_3} = SS_{NaNO_3} / f_{NaNO_3} \quad [19]$$

$$V_{pH} = SS_{pH} / f_{pH} \quad [20]$$

$$V_{VF} = SS_{VF} / f_{VF} \quad [21]$$

- Cálculo de los parámetros del error:

$$SS_e = ST - SS_{AL} - SS_{NaNO_3} - SS_{pH} - SS_{VF} \quad [22]$$

$$V_e = SS_e / f_e \quad [23]$$

- Una vez determinada la varianza del error, se puede obtener el cociente de las varianzas de los factores y la varianza del error, y comprobar seguidamente si este cociente de varianzas es mayor que el valor de la F de Fisher para los grados de libertad del factor y del error, para un nivel de confianza dado (habitualmente del 95%), en cuyo caso se podrá afirmar, con ese nivel de confianza, que la variación de los niveles del factor analizado tiene una influencia significativa en los resultados del experimento.

$$F_{AL} = V_{AL}/V_e \quad [24]$$

$$F_{NaNO_3} = V_{NaNO_3}/V_e \quad [25]$$

$$F_{pH} = V_{pH}/V_e \quad [26]$$

$$F_{VF} = V_{VF}/V_e \quad [27]$$

La tabla con los valores del estadístico F de Fisher, con un nivel de confianza del 95%, se encuentra la página 234 del libro *"A primer on the Taguchi Method"*, Ranjit K. Roy (1990) de la bibliografía utilizada para el presente estudio.

Para finalizar con el ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉, se ha procedido a calcular la suma pura de cuadrados (SS') de los factores, tal y como se indica a continuación. Conocida la suma pura de cuadrados, es posible estimar la contribución relativa de cada factor en los resultados de la experimentación.

- Cálculo de la suma pura de cuadrados:

$$SS'_{AL} = SS_{AL} - (f_{AL} \times V_e) \quad [28]$$

$$SS'_{NaNO_3} = SS_{NaNO_3} - (f_{NaNO_3} \times V_e) \quad [29]$$

$$SS'_{pH} = SS_{pH} - (f_{pH} \times V_e) \quad [30]$$

$$SS'_{VF} = SS_{VF} - (f_{VF} \times V_e) \quad [31]$$

$$SS'e = SS_e - \left(\sum f_i \times V_e \right) \quad [32]$$

- Cálculo de la contribución relativa (P) de los factores de control (%):

$$P(\%)_{AL} = \frac{SS'_{AL}}{ST} \times 100 \quad [33]$$

$$P(\%)_{NaNO_3} = \frac{SS'_{NaNO_3}}{ST} \times 100 \quad [34]$$

$$P(\%)_{pH} = \frac{SS'_{pH}}{ST} \times 100 \quad [35]$$

$$P(\%)_{VF} = \frac{SS'_{VF}}{ST} \times 100 \quad [36]$$

$$P(\%) e = \frac{SS'_e}{ST} \times 100 \quad [37]$$

Finalmente, con los valores de la variable respuesta del Arreglo Ortogonal L_9 (Tabla 4) pueden obtenerse los niveles de cada factor que optimizan la extracción de fluoruro en el proceso de lavado. Para ello se utilizan los datos de la variable Promedio \bar{Y}_i de la Tabla 4, calculando, el promedio de la variable respuesta para cada factor a un determinado nivel, de la siguiente manera:

$$\overline{AL}_1 = \frac{\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 + \bar{Y}_3}{3} \quad [38]$$

Siendo \overline{AL}_1 la variable respuesta promediada (tanto por uno de extracción de fluoruro) para todos los experimentos realizados a nivel 1 del factor de control AL. Análogamente para el resto de factores y niveles:

$$\overline{AL}_2 = \frac{\bar{Y}_4 + \bar{Y}_5 + \bar{Y}_6}{3} \quad [39]$$

$$\overline{AL}_3 = \frac{\bar{Y}_7 + \bar{Y}_8 + \bar{Y}_9}{3} \quad [40]$$

$$\overline{NaNO3}_1 = \frac{\bar{Y}_1 + \bar{Y}_4 + \bar{Y}_7}{3} \quad [41]$$

$$\overline{NaNO3}_2 = \frac{\bar{Y}_2 + \bar{Y}_5 + \bar{Y}_8}{3} \quad [42]$$

$$\overline{NaNO3}_3 = \frac{\bar{Y}_3 + \bar{Y}_6 + \bar{Y}_9}{3} \quad [43]$$

$$\overline{pH}_1 = \frac{\bar{Y}_1 + \bar{Y}_6 + \bar{Y}_8}{3} \quad [44]$$

$$\overline{pH}_2 = \frac{\bar{Y}_1 + \bar{Y}_6 + \bar{Y}_8}{3} \quad [45]$$

$$\overline{pH}_3 = \frac{\bar{Y}_3 + \bar{Y}_5 + \bar{Y}_7}{3} \quad [46]$$

$$\overline{VF}_1 = \frac{\bar{Y}_1 + \bar{Y}_5 + \bar{Y}_9}{3} \quad [47]$$

$$\overline{VF}_2 = \frac{\bar{Y}_2 + \bar{Y}_6 + \bar{Y}_7}{3} \quad [48]$$

$$\overline{VF}_3 = \frac{\bar{Y}_3 + \bar{Y}_4 + \bar{Y}_8}{3} \quad [49]$$

Habitualmente estos datos, se representan gráficamente, en lo que se conoce como gráfica factorial.

3.2.2 ANOVA de la relación S/N del Arreglo Ortogonal L₉

La relación S/N es una medida de calidad para elegir los mejores niveles de los factores de control para hacer frente al ruido. La relación S/N tiene en cuenta la media y la variabilidad de las muestras. La expresión que se utilice para la transformación de los datos primarios a valores de S/N depende del tipo de variable respuesta que se estudie. Los tipos de variable respuesta que pueden encontrarse pertenecen a alguno de los siguientes tres tipos:

- Mayor-Mejor
- Menor-Mejor
- Nominal-Mejor

Para este estudio se utilizará el tipo Mayor-Mejor, es decir, se busca que el valor de la variable respuesta (eficacia de extracción de fluoruros) sea lo mayor posible. Una mayor relación de S/N corresponde a una mayor robustez. Por tanto, se buscan aquellos niveles de los factores que dan lugar al mayor valor de la relación S/N, y consecuentemente, ofrecen la mayor robustez del proceso de extracción.

Para obtener la relación S/N de las muestras de cada repetición del experimento se utilizará la fórmula [50], que es la correspondiente al tipo Mayor-Mejor de la metodología Taguchi (Phadke, M.S., 1995).

$$(S/N)_i = -10 \times \log \left[\frac{\sum_{j=1}^{m_i} \frac{1}{Y_{ij}^2}}{m_i} \right] \quad [50]$$

Donde:

$(S/N)_i$ es la relación señal-ruido del experimento i

Y_{ij} es la variable respuesta de la repetición j en el experimento i , es decir, $(\eta_{Ext})_{ij}$

m_i es el número de repeticiones realizadas en el experimento i

El cálculo del ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉ de la relación S/N es similar al tratamiento de los factores, aunque con ciertas modificaciones, ya que ahora la variable respuesta $Y_{ij}=(S/N)_i$, no tiene repeticiones, es decir $j=1$. Por tanto el número de variables respuestas es $n=9$ y los grados de libertad totales son $f_T=n-1=8$.

- Cálculo de la suma de cuadrados totales de la relación S/N.

$$ST = \sum Y_i^2 - \frac{(\sum Y_i)^2}{n} = \sum (S/N)_i^2 - \frac{[\sum (S/N)_i]^2}{n} \quad [51]$$

- Cálculo de la suma de cuadrados (SS) de cada factor:

$$SS_{AL} = \frac{AL_1^2}{N_{AL_1}} + \frac{AL_2^2}{N_{AL_2}} + \frac{AL_3^2}{N_{AL_3}} - \frac{[\sum(S/N)_i]^2}{n} \quad [52]$$

Donde

AL_i es la suma de los valores de la relación S/N para el nivel i del factor AL

N_{AL_i} es el número de valores de la relación S/N para el nivel i del factor AL

Análogamente, para el resto de los factores se tiene:

$$SS_{NaNO_3} = \frac{NaNO_3_1^2}{N_{NaNO_3_1}} + \frac{NaNO_3_2^2}{N_{NaNO_3_2}} + \frac{NaNO_3_3^2}{N_{NaNO_3_3}} - \frac{[\sum(S/N)_i]^2}{n} \quad [53]$$

$$SS_{pH} = \frac{pH_1^2}{N_{pH_1}} + \frac{pH_2^2}{N_{pH_2}} + \frac{pH_3^2}{N_{pH_3}} - \frac{[\sum(S/N)_i]^2}{n} \quad [54]$$

$$SS_{VF} = \frac{VF_1^2}{N_{VF_1}} + \frac{VF_2^2}{N_{VF_2}} + \frac{VF_3^2}{N_{VF_3}} - \frac{[\sum(S/N)_i]^2}{n} \quad [55]$$

Para el cálculo de la suma de cuadrados del error, y puesto que los 8 grados de libertad del Arreglo Ortogonal están consumidos por los 4 factores, se incluirá inicialmente el factor con menor SS y sus grados de libertad en el error.

- Para el cálculo de la Varianza (V) de los factores se aplicarán las expresiones [18] a [21] y [23] vistas anteriormente.
- Para el cálculo del estadístico F de los factores se aplicarán las expresiones [24] a [27] vistas anteriormente.

Para discriminar si hay influencia significativa de los niveles de los factores sobre la robustez del proceso de lavado, se contrastarán nuevamente las ratios de las varianzas de los factores y varianza del error con la F de Fisher.

En el caso de que los resultados de las ratios, estén por debajo de la F de Fisher, se procederá a mezclar el(los) factor(es) con el error (lo que se conoce como *pooling*). En ese caso, la suma de cuadrados del error incluirá la suma de cuadrados del factor mezclado e incorporará los grados de libertad del factor mezclando en los grados de libertad del error, y se volverá a comparar la nueva ratio de las varianzas de los factores y la nueva varianza del error frente a la F de Fisher. Se procederá así sucesivamente hasta que no haya ningún factor con una ratio de varianzas menor que la F de Fisher.

4 Resultados y discusión

4.1 Depuración de datos primarios

Los resultados proporcionados por el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid no muestran ninguna irregularidad en general, pero sí tienen pequeñas particularidades que se explican a continuación.

Se observan anomalías en los resultados de los experimentos 2 y 9. En el primero de ellos el error se encuentra en la primera réplica del ensayo (repeticiones 1, 2 y 3) mientras que en el experimento 9, el error se encuentra en la segunda réplica del ensayo (repticiones 4, 5 y 6).

En la Tabla 5 se recogen los resultados de la concentración de fluoruros (en ppm) de los lixiviados de las arenas lavadas y sin lavar, y de las soluciones acuosas con las que se han lavado las arenas.

Tabla 5. Resultados experimento 2.

Experimento 2 (Réplica 1)		Experimento 2 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	<LD	Blanco	<LD
Solución de Lavado	1,362	Solución de Lavado	1,301
Solución de Lavado	1,204	Solución de Lavado	1,272
Lix Arena Sin lavar	0,989	Lix Arena Sin lavar	1,008
Lix Arena Lavada (i=1)	0,274	Lix Arena Lavada (i=4)	0,662
Lix Arena Lavada (i=2)	0,264	Lix Arena Lavada (i=5)	0,578
Lix Arena Lavada (i=3)	0,232	Lix Arena Lavada (i=6)	0,542

Se puede observar que existe diferencia entre las repeticiones 1, 2 y 3 frente a las repeticiones 4, 5 y 6. El error está en que en la experimentación de la primera réplica no se consiguió una correcta homogeneización de las arenas lavadas con el lixiviante durante el test de lixiviación. Los datos erróneos son los marcados en rojo y no se han tenido en cuenta en los cálculos.

En la Tabla 6 pueden apreciarse algunos datos inconsistentes correspondientes a la segunda réplica del experimento 9.

Tabla 6. Resultados experimento 9.

Experimento 9 (Réplica 1)		Experimento 9 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	<LD	Blanco	0,065
Solución de Lavado	0,642	Solución de Lavado	0,283
Solución de Lavado	0,538	Solución de Lavado	0,237
Lix Arena Sin lavar	0,501	Lix Arena Sin lavar	0,334
Lix Arena Lavada (i=1)	0,229	Lix Arena Lavada (i=4)	0,376
Lix Arena Lavada (i=2)	0,221	Lix Arena Lavada (i=5)	0,383
Lix Arena Lavada (i=3)	0,266	Lix Arena Lavada (i=6)	0,435

Aquí vemos que los lixiviados de la arena sin lavar tiene menor concentración de fluoruros que los lixiviados de la arena lavada, luego evidentemente hay un error. Además, la concentración de fluoruro extraído en la "Agua de lavado" es notablemente inferior al resto de los experimentos de la primera réplica, por lo que para el tratamiento de los resultados no se utilizarán los resultados de la segunda réplica que aparecen en rojo.

Para el resto de experimentos no se ha obtenido ningún resultado anómalo ni ha habido ninguna incidencia durante la experimentación. En la Tabla 7 se presentan las concentraciones de fluoruro de todos los experimentos llevados a cabo de acuerdo al plan experimental correspondiente al arreglo ortogonal L_9 anteriormente fijado.

Tabla 7. Resultados de los experimentos correspondientes al Arreglo Ortogonal L_9

Experimento 1 (Réplica 1)		Experimento 1 (Réplica 2)		Experimento 2 (Réplica 1)		Experimento 2 (Réplica 2)		Experimento 3 (Réplica 1)		Experimento 3 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	0,004	Blanco	0,006	Blanco	<LD	Blanco	<LD	Blanco	<LD	Blanco	<LD
Solución de Lavado	1,441	Solución de Lavado	1,4	Solución de Lavado	1,362	Solución de Lavado	1,301	Solución de Lavado	1,125	Solución de Lavado	1,088
Solución de Lavado	1,425	Solución de Lavado	1,36	Solución de Lavado	1,204	Solución de Lavado	1,272	Solución de Lavado	1,127	Solución de Lavado	1,088
Lix Arena Sin lavar	0,964	Lix Arena Sin lavar	0,902	Lix Arena Sin lavar	0,989	Lix Arena Sin lavar	1,008	Lix Arena Sin lavar	0,982	Lix Arena Sin lavar	0,989
Lix Arena Lavada	0,323	Lix Arena Lavada	0,325	Lix Arena Lavada	0,274	Lix Arena Lavada	0,662	Lix Arena Lavada	0,578	Lix Arena Lavada	0,49
Lix Arena Lavada	0,286	Lix Arena Lavada	0,282	Lix Arena Lavada	0,264	Lix Arena Lavada	0,578	Lix Arena Lavada	0,513	Lix Arena Lavada	0,485
Lix Arena Lavada	0,29	Lix Arena Lavada	0,32	Lix Arena Lavada	0,302	Lix Arena Lavada	0,542	Lix Arena Lavada	0,458	Lix Arena Lavada	0,499

Experimento 4 (Réplica 1)		Experimento 4 (Réplica 2)		Experimento 5 (Réplica 1)		Experimento 5 (Réplica 2)		Experimento 6 (Réplica 1)		Experimento 6 (Réplica 2)	
Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)
Blanco	<LD	Blanco	0,007	Blanco	0,006	Blanco	0,007	Blanco	0,007	Blanco	0,003
Solución de Lavado	0,581	Solución de Lavado	0,743	Solución de Lavado	0,454	Solución de Lavado	0,398	Solución de Lavado	0,681	Solución de Lavado	0,685
Solución de Lavado	0,46	Solución de Lavado	0,839	Solución de Lavado	0,504	Solución de Lavado	0,461	Solución de Lavado	0,676	Solución de Lavado	0,682
Lix Arena Sin lavar	1,059	Lix Arena Sin lavar	3,342	Lix Arena Sin lavar	0,776	Lix Arena Sin lavar	0,627	Lix Arena Sin lavar	0,812	Lix Arena Sin lavar	0,811
Lix Arena Lavada	0,277	Lix Arena Lavada	0,296	Lix Arena Lavada	0,377	Lix Arena Lavada	0,291	Lix Arena Lavada	0,255	Lix Arena Lavada	0,272
Lix Arena Lavada	0,246	Lix Arena Lavada	0,283	Lix Arena Lavada	0,38	Lix Arena Lavada	0,294	Lix Arena Lavada	0,25	Lix Arena Lavada	0,273
Lix Arena Lavada	0,364	Lix Arena Lavada	0,236	Lix Arena Lavada	0,434	Lix Arena Lavada	0,292	Lix Arena Lavada	0,259	Lix Arena Lavada	0,266
Experimento 7 (Réplica 1)		Experimento 7 (Réplica 2)		Experimento 8 (Réplica 1)		Experimento 8 (Réplica 2)		Experimento 9 (Réplica 1)		Experimento 9 (Réplica 2)	
Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)	Muestra	[F ⁻] (ppm)
Blanco	0,142	Blanco	<LD	Blanco	<LD	Blanco	0,006	Blanco	<LD	Blanco	0,065
Solución de Lavado	0,249	Solución de Lavado	0,34	Solución de Lavado	0,705	Solución de Lavado	0,701	Solución de Lavado	0,642	Solución de Lavado	0,283
Solución de Lavado	0,347	Solución de Lavado	0,238	Solución de Lavado	0,717	Solución de Lavado	0,697	Solución de Lavado	0,538	Solución de Lavado	0,237
Lix Arena Sin lavar	0,432	Lix Arena Sin lavar	0,611	Lix Arena Sin lavar	1,169	Lix Arena Sin lavar	1,14	Lix Arena Sin lavar	0,501	Lix Arena Sin lavar	0,334
Lix Arena Lavada	0,246	Lix Arena Lavada	0,281	Lix Arena Lavada	0,419	Lix Arena Lavada	0,496	Lix Arena Lavada	0,229	Lix Arena Lavada	0,376
Lix Arena Lavada	0,287	Lix Arena Lavada	0,304	Lix Arena Lavada	0,42	Lix Arena Lavada	0,449	Lix Arena Lavada	0,221	Lix Arena Lavada	0,383
Lix Arena Lavada	0,299	Lix Arena Lavada	0,305	Lix Arena Lavada	0,44	Lix Arena Lavada	0,472	Lix Arena Lavada	0,266	Lix Arena Lavada	0,435

4.2 Transformación de datos primarios en eficacias de extracción de fluoruros

A modo de ejemplo, en la Tabla 8 se muestran los datos primarios y las eficacias de extracción de fluoruros para el experimento 1. Estas eficacias se han obtenido transformando los datos primarios de acuerdo con la ecuación [2] del Apartado 3.2.1. Para el resto de experimentos se ha procedido de forma análoga.

Tabla 8. Resultados primarios y transformados correspondientes al experimento 1.

Experimento 1							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F ⁻] (mg/L)	F Extraído, C _{F,Ar} (mg/kg arena)	η _{Ext} (%)	Muestra	[F ⁻] (mg/L)	F Extraído, C _{F,Ar} (mg/kg arena)	η _{Ext} (%)
Lix Arena Sin lavar	0,964	9,64	100,0	Lix Arena Sin lavar	0,902	9,02	100,0
Lix Arena Lavada	0,323	3,23	Y ₁₁ =66,5	Lix Arena Lavada	0,325	3,25	Y ₁₄ =64,0
Lix Arena Lavada	0,286	2,86	Y ₁₂ =70,3	Lix Arena Lavada	0,282	2,82	Y ₁₅ =68,7
Lix Arena Lavada	0,29	2,9	Y ₁₃ =69,9	Lix Arena Lavada	0,32	3,2	Y ₁₆ =64,5

Con los resultados de las determinaciones analíticas depuradas del informe del LTI, se han transformado estos resultados experimentales en eficacias de extracción de fluoruros (expresadas en tanto por uno). En la Tabla 9 se recogen los valores de la variable respuesta (η_{Ext}) sobre los que se ha llevado a cabo el ANOVA.

Tabla 9. Resultados transformados de eficacia de extracción correspondientes al Arreglo Ortogonal L₉.

Nº Exp	Factor de Control				Variable Respuesta η_{Ext} (Y_{ij})						
	AL	NaNO3	pH	VF	Y_{i1}	Y_{i2}	Y_{i3}	Y_{i4}	Y_{i5}	Y_{i6}	Promedio \bar{Y}_i
	1	1	1	1	1	0,665	0,703	0,699	0,640	0,687	0,645
2	1	2	2	2				0,343	0,427	0,462	0,411
3	1	3	3	3	0,411	0,478	0,534	0,505	0,510	0,495	0,489
4	2	1	2	3	0,738	0,768	0,656	0,720	0,733	0,777	0,732
5	2	2	3	1	0,514	0,510	0,441	0,536	0,531	0,534	0,511
6	2	3	1	2	0,686	0,692	0,681	0,665	0,663	0,672	0,677
7	3	1	3	2	0,431	0,336	0,308	0,540	0,502	0,501	0,436
8	3	2	1	3	0,642	0,641	0,624	0,565	0,606	0,586	0,610
9	3	3	2	1	0,543	0,559	0,469				0,524

4.3 ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉

Una vez depurados y transformados los datos primarios recibidos del LTI, se ha procedido a realizar el ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉ de la Tabla 9. En este caso el

número total de variables respuestas a considerar para los $n=9$ experimentos y 6 repeticiones, ha sido:

$$r = (n \times 6) - 6 = 48$$

En la Tabla 10 se resumen los resultados del ANOVA correspondientes al plan experimental llevado a cabo. Todos los valores que aparecen en la Tabla 9 se han obtenido aplicando las ecuaciones [4] a [37] detalladas en el Capítulo de Materiales y Métodos de la presente Memoria.

Tabla 10. ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉.

ANOVA DE LOS FACTORES (Nivel de confianza del 95%)						
FACTOR	f	SS	V	F	SS'	P(%)
AL	2	0,127	0,063	21,716	0,121	18,99
NaNO ₃	2	0,056	0,028	9,672	0,050	7,95
pH	2	0,285	0,142	48,524	0,279	43,55
VF	2	0,057	0,028	9,701	0,051	7,97
Error	39	0,114	0,002		0,138	21,54
Total	47					100,00

Se ha obtenido una F de Fisher de 3.23 (para 2 grados de libertad para los factores y 47 grados de libertad del error. Como se puede ver en los resultados, ningún factor tiene una relación de varianzas F por debajo de la F de Fisher, luego todos los factores van a tener influencia en el proceso de extracción de fluoruro de las arenas cuando son lavadas en lecho fluidizado, siendo el factor pH el que presenta una mayor influencia sobre la extracción de fluoruro (un 43.55%).

A partir de los valores de la variable respuesta del Arreglo Ortogonal L₉ (Tabla 9), y teniendo en cuenta las expresiones [38] a [49] de la presente Memoria, se ha representado en la Figura 9 la Gráfica Factorial de los resultados.

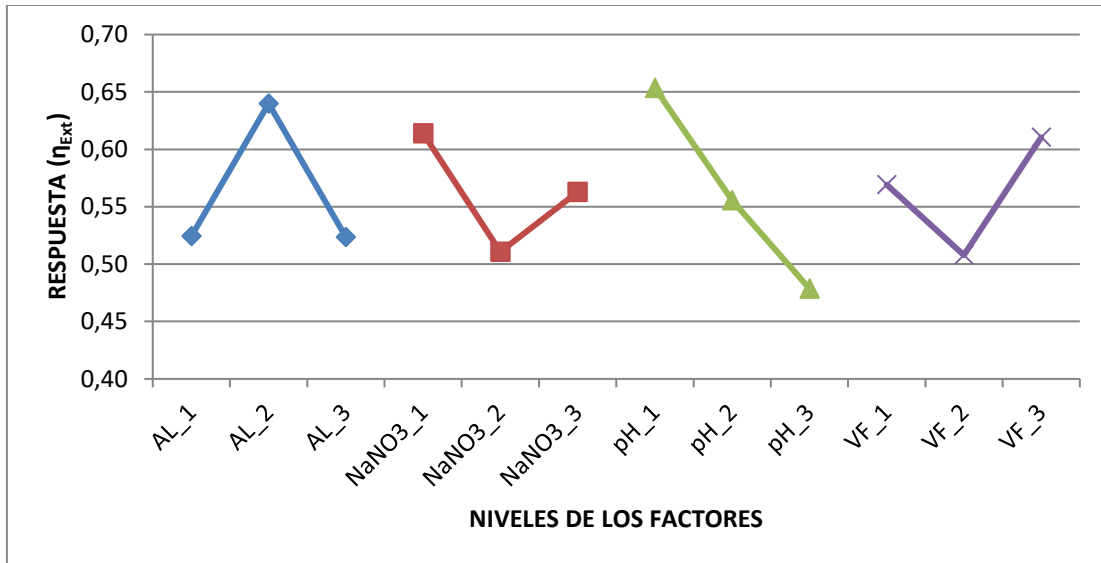


Figura 9. Gráfica factorial del Arreglo Ortogonal L₉.

A partir del ANOVA realizado y a la vista de la Figura 9, puede observarse que los niveles de los factores que maximizan la extracción de fluoruro son:

Factor AL a nivel 2, factor NaNO₃ a nivel 1, factor pH a nivel 1 y factor VF a nivel 3. Estos niveles son los que se conoce como el óptimo teórico. Así mismo, puede estimarse el valor de la variable respuesta para estos niveles de los factores mediante la expresión [56].

$$\eta_{Ext,opt} = \langle T \rangle + (\overline{AL_2} - \langle T \rangle) + (\overline{NaNO_3_1} - \langle T \rangle) + (\overline{pH_1} - \langle T \rangle) + (\overline{VF_3} - \langle T \rangle) \quad (56)$$

Bajo estas condiciones de operación, se obtiene una eficacia de extracción de fluoruro $\eta_{Ext,opt} = 0.794$, que es un valor superior a todos los obtenidos durante la experimentación, y que se corresponde con una combinación de niveles de los factores no ensayada (no incluida en el Arreglo Ortogonal L₉).

Por lo que respecta al factor relación de Agua de Lavado (AL) se puede decir que tanto un defecto como un exceso de Agua de Lavado por unidad de masa de arena tienen un efecto negativo sobre la extracción de fluoruros. Este resultado es aparentemente contradictorio, ya que si solamente se modificara la relación de AL manteniendo constante los niveles del resto de factores se produciría una mayor extracción de fluoruro del sólido. Sin embargo, lo que se observa en la gráfica factorial es que, pasando del nivel 1 al nivel 2 de AL sí hay un aumento en la extracción: en cambio, si se pasa del nivel 2 al nivel 3, se aprecia una disminución en la eficacia de fluoruro extraído.

No obstante, la razón por la que sucede esto es porque a la vez que se modifican los niveles del factor AL también se modifican el resto de niveles del resto de factores, los cuales también tienen influencia sobre la extracción.

Todos los cálculos del ANOVA pueden consultarse en el archivo Excel que se adjunta a la presente Memoria.

4.4 ANOVA de la relación S/N del Arreglo Ortogonal L₉

Aplicando la expresión [50] de la Memoria sobre las variables respuestas del Arreglo Ortogonal de la Tabla 9, se ha construido el nuevo Arreglo Ortogonal de la relación S/N que se muestra en la Tabla 11. Para determinar la relación S/N de cada experimento, en la ecuación [50] el valor de m_i será igual a 6 (6 repeticiones), excepto para los experimentos 2 y 9, en los que debido a errores de experimentación se han considerado únicamente 3 repeticiones como puede verse en la Tabla 9, y por tanto, $m_2=3$ y $m_9=3$.

Tabla 11. Arreglo Ortogonal L₉ de la relación S/N.

Nº Exp	Factores				S/N
	AL	NaNO ₃	pH	VF	
1	1	1	1	1	-3,454
2	1	2	2	2	-7,938
3	1	3	3	3	-6,311
4	2	1	2	3	-1,953
5	2	2	3	1	-5,892
6	2	3	1	2	-3,398
7	3	1	3	2	-7,805
8	3	2	1	3	-4,315
9	3	3	2	1	-5,697

A continuación, se ha realizado el ANOVA del Arreglo Ortogonal de la relación S/N de la Tabla 11 siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.2.2 de la presente Memoria.

Cuando se lleva a cabo el ANOVA de la relación S/N con un nivel de confianza del 95%, y posteriormente con un nivel de confianza del 90%, se observa que todos los factores se mezclan con el error y, por tanto, se concluye que no hay ningún nivel de los factores bajo los cuales se podría robustecer el proceso de extracción de fluoruros.

Todos los cálculos del ANOVA pueden consultarse en el archivo Excel que se adjunta a la presente Memoria.

5 Estudio económico del proyecto

A modo de estimación, en este capítulo se realizará un estudio económico de lo que ha supuesto la realización del estudio.

5.1 Gastos materiales

En este capítulo se detallan los gastos materiales del estudio, los cuales se van a dividir de la siguiente manera:

- Material inventariable. Material que, una vez utilizado para el estudio, puede conservarse y reutilizarse.
- Material fungible. Material que una vez utilizado, no puede ser reutilizado.
- Gastos generales. En los que se añaden los gastos de electricidad y agua y los gastos correspondiente al uso de la maquinaria del laboratorio en base a su coste de adquisición y amortización.
- Otros. Donde se engloban los gastos relativos al análisis de las muestras en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid

Tabla 12. Estudio económico de los materiales.

Concepto	Precio (€/UD)	Unidad (UD)	Total (€)
• Material Inventariable			862,73 €
Extractor / Lecho fluidizado	738,00 €	1	738,00 €
Tubería de plástico Ø8 mm. 50 m	13,57 €	1	13,57 €
Válvula de bola. Hembra-Hembra. 1/2". BSP. Mariposa	9,34 €	6	56,04 €
Kit Filtración de vacío 250 ml Erlenmeyer	24,16 €	1	24,16 €
Piedras de acuario TELLM 400 g	9,49 €	1	9,49 €
Unión Macho-Macho. Latón. Rosca 1/2"	1,23 €	4	4,92 €
Barreño 20 L	2,55 €	1	2,55 €
Bidón 25 L	7,00 €	2	14,00 €
• Material Fungible			50,71 €
Material genérico de laboratorio			*15,00 €
Tubería de silicona. Øi 6mm; Øe 8mm	19,55 €	1	19,55 €
Filtro de membrana Ø47 mm. 0,45 µm. (x50)	14,34 €	1	14,34 €
Cinta de Teflón GRIFFON	1,87 €	1	1,87 €
pHmetro de papel	14,95 €	1	14,95 €
• Gastos generales			190,12 €
Uso de maquinaria de laboratorio			95,06 €
Agua, electricidad.			95,06 €
• Otros			2000,00 €
Coste del análisis de las muestras en el LTI			2000,00 €
Total Materiales			3.103,56 €

En el concepto "Uso de maquinaria de laboratorio" se ha incluido una estimación del gasto de los materiales utilizados en función del tiempo de uso. A continuación se detalla el gasto que ha supuesto el uso de cada una de las máquinas.

- Bomba peristáltica Watson Marlon 520S. Con un coste de 500 € y 5 años de amortización, supone un coste de 8,33 € mensuales. Ha sido utilizada durante los meses de marzo y abril, por lo que ha supuesto un coste de 16,66€ por el total del estudio.
- Centrífuga Sorvall Legend RT+. Con un coste de 3754,72 € y 10 años de amortización, supone un coste de 31,29 € mensuales. Ha sido utilizada durante los meses de marzo y abril, por lo que ha supuesto un coste de 62,57€ por el total del estudio.
- Estufa MERMMET Be400. Con un coste de 949,99 € y 10 años de amortización, supone un coste de 7,92 € mensuales. Ha sido utilizada

durante los meses de marzo y abril, por lo que ha supuesto un coste de 15,83€ por el total del estudio.

Por tanto, el coste total del uso de la maquinaria es de 95,06 € para la realización del presente estudio sobre la extracción de fluoruros de las arenas de moldeo. Para el gasto relativo a la electricidad, se ha estimado el mismo valor de 95,06 € por los meses de experimentación en base al consumo medio mensual de una persona.

La estimación referente al gasto del “Material genérico de laboratorio” se ha realizado en base al coste de un lote completo de guantes, mascarilla, gafas y utensilios de limpieza.

5.2 Gastos de mano de obra

Tabla 13. Estudio económico de la mano de obra.

Concepto	Precio (€/UD)	Unidad (UD)	Total (€)
Técnico de laboratorio	15,00 €/h	10 h	150,00 €
Ingeniero	25,00 €/h	300 h	7500,00 €
Total Mano de obra			7.650,00 €

Este presupuesto es meramente orientativo pues se ha realizado una estimación con un hipotético salario de 15 €/h para el técnico de laboratorio y 25 €/h para el ingeniero aunque en realidad este proyecto no ha sido realizado por un ingeniero sino por un alumno del Grado en Ingeniería Mecánica de la Escuela de Ingenierías Industriales de la Universidad de Valladolid que aún no está en posesión de su título de Ingeniero ni pertenece a ningún programa de prácticas.

5.3 Gastos totales

Tabla 14. Coste del proyecto.

Concepto	Total (€)
Gastos materiales	3.103,56 €
Gastos de mano de obra	7.650,00 €
Total Proyecto	10.753,56 €

6 Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en el presente estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los elevados contenidos en fluoruro de las arenas usadas de moldeo, superiores en muchos casos a 10 mg/kg, que es el límite de admisión en vertedero de inertes, dificultan su reciclado al tener que ser gestionadas como residuos peligrosos.
2. Se ha comprobado que el lavado de estas arenas con soluciones acuosas convenientemente aditivadas y bajo determinadas condiciones de operación en un lecho fluidizado, reducen sensiblemente su contenido en fluoruros llegando a conseguir eficacias de extracción de fluoruros superiores al 70%.
3. Se ha investigado el efecto que tienen 4 factores a 3 niveles cada uno sobre la eficacia de extracción de fluoruros. Estos factores han sido la relación de agua de lavado empleada por unidad de masa de arena lavada, la presencia de salinidad en la solución acuosa de lavado, el pH de la solución de lavado y la velocidad de fluidización aplicada en el proceso de lavado.
4. Se ha podido comprobar que todos estos factores tienen una influencia estadísticamente significativa sobre la eficacia de extracción, siendo la más notable la correspondiente al pH de la solución con una contribución relativa del 43,6%.
5. La mayor eficacia de extracción se ha logrado para el nivel 1 del pH, es decir, sin basificar el medio.
6. Una relación intermedia (nivel 2) de Agua de Lavado por unidad de masa de arena ha conducido a los mejores resultados en la eficacia de extracción de fluoruros, si bien este factor tiene una contribución relativa sobre la extracción de fluoruros del 19%. A la vista de este resultado, sería conveniente realizar un cálculo más ajustado de este parámetro en el entorno del nivel 2.
7. La adición de NaNO_3 produce una cierta salinidad en el medio acuoso, que afecta a la extracción de fluoruros en un 8% aproximadamente. El nivel 1 de este factor es el que conduce a los mejores resultados.
8. La Velocidad de Fluidización empleada en el lavado contribuye, al igual que la salinidad, un 8% sobre la eficacia de extracción. Una Velocidad de Fluidización alta (nivel 3) es la que conduce a los mejores resultados.
9. En resumen, según este estudio se puede afirmar, con un nivel de confianza del 95%, que la eficacia teórica óptima de extracción ($\eta_{Ext,opt} = 79,4\%$) se consigue operando con los niveles 2 del factor AI, 1 de los factores NaNO_3 y pH, y 3 del factor VF.
10. No ha sido posible encontrar una combinación de niveles de los factores de control que influyan en la robustez del proceso de extracción.

7 Trabajos Futuros

- Una vez determinados los niveles de los factores que optimizan la extracción, el siguiente paso a tomar sería hallar la evolución temporal de la concentración de fluoruro en la solución de lavado en discontinuo, para fijar el tiempo de contacto mínimo necesario para que se alcance el equilibrio de extracción.
- El conocimiento de las cinéticas de extracción posibilitaría realizar el diseño de un proceso de extracción en lecho fluidizado sin recirculación de la solución de lavado, lo que mejoraría la transferencia de los fluoruros del sólido a la solución.
- Otras posibles vías futuras de investigación podrían orientarse a la exploración de otras tecnologías de extracción más simples que la fluidización. En este caso, se debería comprobar si se alcanzarían las eficacias de extracción suficientes para que las arenas lavadas tuvieran contenidos inferiores de fluoruro a 10 mg/kg.

8 Bibliografía

- AENOR, Norma UNE-EN 12457-2. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa para una relación líquido-sólido de 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño). (2003).
- Carey CM. "Focus on Fluorides: Update on the use of fluorides for the prevention of Dental Caries". JEBDP 2014:1-27
- Phadke, M.S.. Quality Engineering Using Robust Design. Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ, USA. (1995)
- Ranjit K. Roy. A primer on the Taguchi Method. Library of Congress Catalog Card Number 89-14736. ISBN 0-442-23729-4. (1990)

ANEXO. Cálculos

DATOS PRIMARIOS

Experimento 1 (Réplica 1)		Experimento 1 (Réplica 2)		Experimento 2 (Réplica 1)		Experimento 2 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	0,004	Blanco	0,006	Blanco	<LD	Blanco	<LD
Solución de Lavado	1,441	Solución de Lavado	1,4	Solución de Lavado	1,362	Solución de Lavado	1,301
Solución de Lavado	1,425	Solución de Lavado	1,36	Solución de Lavado	1,204	Solución de Lavado	1,272
Lix Arena Sin lavar	0,964	Lix Arena Sin lavar	0,902	Lix Arena Sin lavar	0,989	Lix Arena Sin lavar	1,008
Lix Arena Lavada	0,323	Lix Arena Lavada	0,325	Lix Arena Lavada	0,274	Lix Arena Lavada	0,662
Lix Arena Lavada	0,286	Lix Arena Lavada	0,282	Lix Arena Lavada	0,264	Lix Arena Lavada	0,578
Lix Arena Lavada	0,29	Lix Arena Lavada	0,32	Lix Arena Lavada	0,302	Lix Arena Lavada	0,542

Experimento 3 (Réplica 1)		Experimento 3 (Réplica 2)		Experimento 4 (Réplica 1)		Experimento 4 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	<LD	Blanco	<LD	Blanco	<LD	Blanco	0,007
Solución de Lavado	1,125	Solución de Lavado	1,088	Solución de Lavado	0,581	Solución de Lavado	0,743
Solución de Lavado	1,127	Solución de Lavado	1,088	Solución de Lavado	0,46	Solución de Lavado	0,839
Lix Arena Sin lavar	0,982	Lix Arena Sin lavar	0,989	Lix Arena Sin lavar	1,059	Lix Arena Sin lavar	3,342
Lix Arena Lavada	0,578	Lix Arena Lavada	0,49	Lix Arena Lavada	0,277	Lix Arena Lavada	0,296
Lix Arena Lavada	0,513	Lix Arena Lavada	0,485	Lix Arena Lavada	0,246	Lix Arena Lavada	0,283
Lix Arena Lavada	0,458	Lix Arena Lavada	0,499	Lix Arena Lavada	0,364	Lix Arena Lavada	0,236

Experimento 5 (Réplica 1)		Experimento 5 (Réplica 2)		Experimento 6 (Réplica 1)		Experimento 6 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	0,006	Blanco	0,007	Blanco	0,007	Blanco	0,003
Solución de Lavado	0,454	Solución de Lavado	0,398	Solución de Lavado	0,681	Solución de Lavado	0,685
Solución de Lavado	0,504	Solución de Lavado	0,461	Solución de Lavado	0,676	Solución de Lavado	0,682
Lix Arena Sin lavar	0,776	Lix Arena Sin lavar	0,627	Lix Arena Sin lavar	0,812	Lix Arena Sin lavar	0,811
Lix Arena Lavada	0,377	Lix Arena Lavada	0,291	Lix Arena Lavada	0,255	Lix Arena Lavada	0,272
Lix Arena Lavada	0,38	Lix Arena Lavada	0,294	Lix Arena Lavada	0,25	Lix Arena Lavada	0,273
Lix Arena Lavada	0,434	Lix Arena Lavada	0,292	Lix Arena Lavada	0,259	Lix Arena Lavada	0,266

Experimento 7 (Réplica 1)		Experimento 7 (Réplica 2)		Experimento 8 (Réplica 1)		Experimento 8 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	0,142	Blanco	<LD	Blanco	<LD	Blanco	0,006
Solución de Lavado	0,249	Solución de Lavado	0,34	Solución de Lavado	0,705	Solución de Lavado	0,701
Solución de Lavado	0,347	Solución de Lavado	0,238	Solución de Lavado	0,717	Solución de Lavado	0,697
Lix Arena Sin lavar	0,432	Lix Arena Sin lavar	0,611	Lix Arena Sin lavar	1,169	Lix Arena Sin lavar	1,14
Lix Arena Lavada	0,246	Lix Arena Lavada	0,281	Lix Arena Lavada	0,419	Lix Arena Lavada	0,496
Lix Arena Lavada	0,287	Lix Arena Lavada	0,304	Lix Arena Lavada	0,42	Lix Arena Lavada	0,449
Lix Arena Lavada	0,299	Lix Arena Lavada	0,305	Lix Arena Lavada	0,44	Lix Arena Lavada	0,472

Experimento 9 (Réplica 1)		Experimento 9 (Réplica 2)	
Muestra	[F] (ppm)	Muestra	[F] (ppm)
Blanco	<LD	Blanco	0,065
Solución de Lavado	0,642	Solución de Lavado	0,283
Solución de Lavado	0,538	Solución de Lavado	0,237
Lix Arena Sin lavar	0,501	Lix Arena Sin lavar	0,334
Lix Arena Lavada	0,229	Lix Arena Lavada	0,376
Lix Arena Lavada	0,221	Lix Arena Lavada	0,383
Lix Arena Lavada	0,266	Lix Arena Lavada	0,435

DATOS TRANSFORMADOS

Experimento 1							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,964	9,64	100,0%	Lix Arena Sin lavar	0,902	9,02	100,0%
Lix Arena Lavada	0,323	3,23	66,5%	Lix Arena Lavada	0,325	3,25	64,0%
Lix Arena Lavada	0,286	2,86	70,3%	Lix Arena Lavada	0,282	2,82	68,7%
Lix Arena Lavada	0,29	2,9	69,9%	Lix Arena Lavada	0,32	3,2	64,5%

Experimento 2							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,989			Lix Arena Sin lavar	1,008	10,08	100,0%
Lix Arena Lavada	0,274			Lix Arena Lavada	0,662	6,62	34,3%
Lix Arena Lavada	0,264			Lix Arena Lavada	0,578	5,78	42,7%
Lix Arena Lavada	0,302			Lix Arena Lavada	0,542	5,42	46,2%

Experimento 3							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,982	9,82	100,0%	Lix Arena Sin lavar	0,989	9,89	100,0%
Lix Arena Lavada	0,578	5,78	41,1%	Lix Arena Lavada	0,49	4,9	50,5%
Lix Arena Lavada	0,513	5,13	47,8%	Lix Arena Lavada	0,485	4,85	51,0%
Lix Arena Lavada	0,458	4,58	53,4%	Lix Arena Lavada	0,499	4,99	49,5%

Experimento 4							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	1,059	10,59	100,0%	Lix Arena Sin lavar	1,059	10,59	100,0%
Lix Arena Lavada	0,277	2,77	73,8%	Lix Arena Lavada	0,296	2,96	72,0%
Lix Arena Lavada	0,246	2,46	76,8%	Lix Arena Lavada	0,283	2,83	73,3%
Lix Arena Lavada	0,364	3,64	65,6%	Lix Arena Lavada	0,236	2,36	77,7%

Experimento 5							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,776	7,76	100%	Lix Arena Sin lavar	0,627	6,27	100%
Lix Arena Lavada	0,377	3,77	51,4%	Lix Arena Lavada	0,291	2,91	53,6%
Lix Arena Lavada	0,38	3,8	51,0%	Lix Arena Lavada	0,294	2,94	53,1%
Lix Arena Lavada	0,434	4,34	44,1%	Lix Arena Lavada	0,292	2,92	53,4%

Experimento 6							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,812	8,12	100,0%	Lix Arena Sin lavar	0,811	8,11	100,0%
Lix Arena Lavada	0,255	2,55	68,6%	Lix Arena Lavada	0,272	2,72	66,5%
Lix Arena Lavada	0,25	2,5	69,2%	Lix Arena Lavada	0,273	2,73	66,3%
Lix Arena Lavada	0,259	2,59	68,1%	Lix Arena Lavada	0,266	2,66	67,2%

Experimento 7							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F-] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,432	4,32	100,0%	Lix Arena Sin lavar	0,611	6,11	100,0%
Lix Arena Lavada	0,246	2,46	43,1%	Lix Arena Lavada	0,281	2,81	54,0%
Lix Arena Lavada	0,287	2,87	33,6%	Lix Arena Lavada	0,304	3,04	50,2%
Lix Arena Lavada	0,299	2,99	30,8%	Lix Arena Lavada	0,305	3,05	50,1%

Experimento 8							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	1,169	11,69	100,0%	Lix Arena Sin lavar	1,14	11,4	100,0%
Lix Arena Lavada	0,419	4,19	64,2%	Lix Arena Lavada	0,496	4,96	56,5%
Lix Arena Lavada	0,42	4,2	64,1%	Lix Arena Lavada	0,449	4,49	60,6%
Lix Arena Lavada	0,44	4,4	62,4%	Lix Arena Lavada	0,472	4,72	58,6%

Experimento 9							
Réplica 1				Réplica 2			
Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)	Muestra	[F] (mg/L)	CF,Ar (mg/kg)	Efic. extracción (%)
Lix Arena Sin lavar	0,501	5,01	100,0%	Lix Arena Sin lavar			
Lix Arena Lavada	0,229	2,29	54,3%	Lix Arena Lavada			
Lix Arena Lavada	0,221	2,21	55,9%	Lix Arena Lavada			
Lix Arena Lavada	0,266	2,66	46,9%	Lix Arena Lavada			

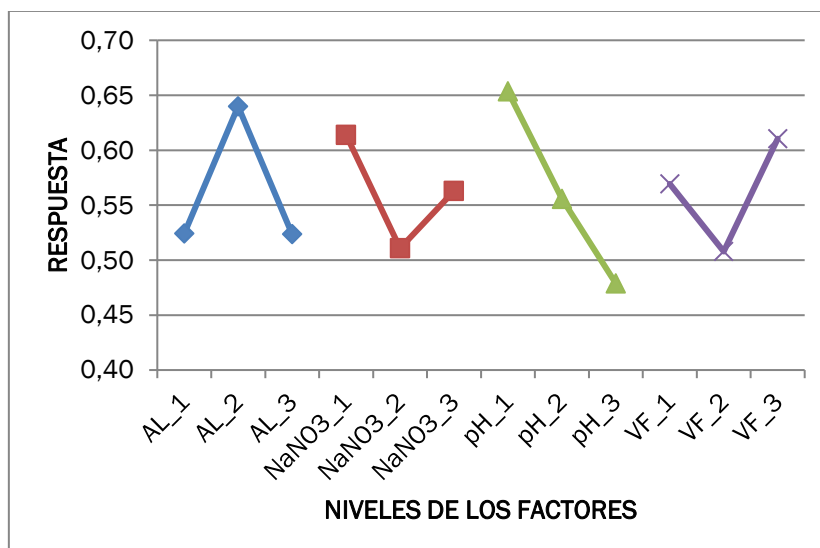
ANOVA del Arreglo Ortogonal L₉

n	9	f AL	2
r=(6*9)-6	48	f NaNO3	2
f _r	47	f pH	2
f _e	39	f VF	2

Exp	AL	NaNO3	pH	VF	RESPUESTA						
					Y _{i1}	Y _{i2}	Y _{i3}	Y _{i4}	Y _{i5}	Y _{i6}	Promedio
1	1	1	1	1	0,665	0,703	0,699	0,640	0,687	0,645	0,673
2	1	2	2	2				0,343	0,427	0,462	0,411
3	1	3	3	3	0,411	0,478	0,534	0,505	0,510	0,495	0,489
4	2	1	2	3	0,738	0,768	0,656	0,720	0,733	0,777	0,732
5	2	2	3	1	0,514	0,510	0,441	0,536	0,531	0,534	0,511
6	2	3	1	2	0,686	0,692	0,681	0,665	0,663	0,672	0,677
7	3	1	3	2	0,431	0,336	0,308	0,540	0,502	0,501	0,436
8	3	2	1	3	0,642	0,641	0,624	0,565	0,606	0,586	0,610
9	3	3	2	1	0,543	0,559	0,469				0,524
										T	27,574
										CF	15,840
										<T>	0,574

Análisis estadístico. F de Fisher 3,23. fe=45; fFactores=2. 95%									
FACTOR AL		FACTOR NAN03		FACTOR pH		FACTOR VF		error	
SS AL	0,127	SS NaNO3	0,056	SSpH	0,285	SS VF	0,057	SS e	0,114
V AL	0,063	V NaNO3	0,028	VpH	0,142	V VF	0,028	V e	0,002
F AL	21,716	F NaNO3	9,672	FpH	48,524	F VF	9,701	S' e	0,138
S'AL	0,121	S'NaNO3	0,050	S'pH	0,279	S'VF	0,051		
ST	0,640								
P(%) AL	18,986	P(%) NaNO3	7,948	P(%) pH	43,554	P(%) VF	7,974	P(%) e	21,536

Valores promedio			
AL_1	0,52	NaNO3_1	0,61
pH_1	0,65	VF_1	0,57
AL_2	0,64	NaNO3_2	0,51
pH_2	0,56	VF_2	0,51
AL_3	0,52	NaNO3_3	0,56
pH_3	0,48	VF_3	0,61



ANOVA DE LOS FACTORES (Nivel de confianza del 95%)						
FACTOR	f	SS	V	F	SS'	P(%)
AL	2	0,127	0,063	21,716	0,121	18,99
NaNO3	2	0,056	0,028	9,672	0,050	7,95
pH	2	0,285	0,142	48,524	0,279	43,55
VF	2	0,057	0,028	9,701	0,051	7,97
Error	39	0,114	0,002		0,138	21,54
Total	47					100,00

RESULTADO DEL ANALISIS AL 95% DE LA LIXIVIACIÓN	
Experimento 2113	Extracción 79,4%

ANOVA de la relación S/N del Arreglo Ortogonal L₉

n	9	f AL	2
r=n*1	9	f NaNO3	0
f _T	8	f pH	2
f _e	2	f VF	2

N° Exp	AL	NaNO3	pH	VF	S/N MAYOR-MEJOR		
					S/N	(S/N)^2	
1	1	1	1	1	-3,454	11,931	
2	1	2	2	2	-7,938	63,015	
3	1	3	3	3	-6,310	39,823	
4	2	1	2	3	-2,748	7,552	
5	2	2	3	1	-5,892	34,719	
6	2	3	1	2	-3,397	11,544	
7	3	1	3	2	-7,805	60,921	
8	3	2	1	3	-4,314	18,618	
9	3	3	2	1	-5,697	32,459	
T					-47,558	<T>	-5,284
CF					251,311		

1° INTENTO. Pooled NaNO3 . fe=2 y fFactores=2. F de Fisher =9,00					
FACTOR AL	FACTOR NaNO3	FACTOR pH	FACTOR VF	error	
SS AL	SS NaNO3	SSpH	SS VF	SS e pooled	
7,278	2,954	13,169	5,871	2,954	
V AL		VpH	V VF	V e	
3,639		6,585	2,936	1,477	
F AL		FpH	F VF	S' e	
2,464		4,458	1,988	11,815	
S'AL		S'pH	S'VF	P(%) e	
4,325		10,215	2,918	10,091	
ST		P(%) pH	P(%) VF		
29,273		44,988	20,058		
P(%) AL					
24,864					

2° INTENTO. Pooled AL y NaNO3. fe=4 y fFactores=2. F de Fisher =4,32							
		FACTOR pH		FACTOR VF		error	
ST	29,273	SSpH	13,169	SS VF	5,871	SS e pooled	10,232
		VpH	6,585	V VF	2,936	V e	2,558
		FpH	2,574	F VF	1,148		
		S'pH	8,053	S'VF	0,755	S' e	20,464
		P(%) pH	44,988	P(%) VF	20,058	P(%) e	34,954

3° INTENTO. Pooled VF , AL y NaNO3. fe=6 y fAL=2. F de Fisher = 3,46					
		FACTOR pH		error	
ST	29,273	SSpH	13,169	SS e pooled	16,104
		VpH	6,585	V e	2,684
		FpH	2,453		
		S'pH	7,801	S' e	21,471
		P(%) pH	0,267	P(%) e	0,733

