

## Calidad: diseño de experimentos. Aplicación a un estudio de valorización de los residuos sólidos en la industria del cuero.

Autores: Ing. Marisa De Giusti\* Ing. Pablo Bereciartúa\*\* Ing. Carlos Cantera\*\*\*

### I.- Introducción.

El problema de la disposición de los sólidos que genera la curtiembre, ya sea en los procesos y operaciones de la elaboración de la piel o bien en los sistemas de purificación de las aguas residuales, es sin duda en la actualidad un tema de notoria preocupación que requiere de la incorporación de tecnologías menos contaminantes, de métodos adecuados de disposición y de tratamientos apropiados para valorizar los desechos.

La incorporación de las así denominadas "tecnologías limpias" esta vinculada al concepto de desarrollo ambientalmente sustentable : proteger al ambiente para mantener su capacidad de sustentar el desarrollo. Los residuos conteniendo cromo (III) merecen una consideración particular por las exigencias de las disposiciones sanitarias de diferentes países en relación a la "movilidad" del ión Cr(III) y su interacción con el medio.

Uno de los sólidos conteniendo cromo(III) que actualmente se produce en cantidades considerables es el generado en la operación de rebajado. Por cada tonelada de piel salada que se procesa se originan entre 100 y 130 kg de "virutas de cromo" (humedad comprendida entre 50 - 60 %).

Considerando que anualmente se procesan en nuestro país 12 millones de pieles (25 kg peso promedio) se puede estimar que aproximadamente se originan 150 tn/día de virutas de cromo. Una curtiembre que procesa 1000 pieles/día genera cerca de 3 tn diarias de virutas.

En este contexto, uno de los procedimientos que en la actualidad se esta considerando para el tratamiento de las virutas y recortes de cuero es la descurtición por hidrólisis en medio alcalino asistido por la presencia de enzimas proteolíticas. Este procedimiento permite obtener dos productos: un hidrolizado proteico con un contenido de proteínas del orden del 80%, y una "torta de cromo" de la cual es posible recuperar el cromo (III).

### II.- Objetivo.

Este trabajo está orientado al estudio de condiciones experimentales que optimicen la descurtición de virutas de cromo. Para ello se realiza el análisis mediante herramientas de *Diseño de Experimentos* de los resultados obtenidos en el CITEC correspondientes al proyecto de esa institución denominado "Disposición de residuos sólidos de curtiembre", con el fin de apartar los componentes *peligrosos* del efluente.

### III.- Desarrollo experimental.

#### 1.- Variables.

En base a experiencias preliminares realizadas para identificar las variables relevantes en el proceso de hidrólisis se seleccionaron:

- a) Concentración de enzima, b) Tiempo de hidrólisis alcalino-enzimático, c) "Extracción" de las virutas desnaturalizadas por el tratamiento, d) Maceración.

#### IV.- Presentación del problema-Datos

Se trata de optimizar el porcentaje de cromo recuperado de las virutas. El proceso involucra las 4 variables antes mencionadas y cada una de ellas puede tomar dos niveles, esto determina las 16 salidas experimentales. Se realiza una única corrida del experimento y se obtiene la salida  $y$ , proporcional al porcentaje de cromo. El interés se centra en el análisis matemático del problema por ello se denominan las variables A, B, C y D, se rotula con signo (-) el menor nivel y con (+) el mayor.

Se presupone que en el experimento han sido observadas las pautas de aleatorización de los ensayos. Se asume que las medidas de las variables han sido bien realizadas, de manera que estas no serán consideradas fuente de variabilidad, los datos son;

| A  | B  | C  | D  | Y    |
|----|----|----|----|------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | 86,4 |
| 1  | -1 | -1 | -1 | 85,7 |
| -1 | 1  | -1 | -1 | 81   |
| 1  | 1  | -1 | -1 | 83   |
| -1 | -1 | 1  | -1 | 91,7 |
| 1  | -1 | 1  | -1 | 90,7 |
| -1 | 1  | 1  | -1 | 89,6 |
| 1  | 1  | 1  | -1 | 96,5 |
| -1 | -1 | -1 | 1  | 79,2 |
| 1  | -1 | -1 | 1  | 89,8 |
| -1 | 1  | -1 | 1  | 84   |
| 1  | 1  | -1 | 1  | 89,3 |
| -1 | -1 | 1  | 1  | 89,8 |
| 1  | -1 | 1  | 1  | 99,8 |
| -1 | 1  | 1  | 1  | 90   |
| 1  | 1  | 1  | 1  | 96,1 |

Y: % de cromo removido

TABLA 1

Las hipótesis asumidas son:

- 1- Se supone que los errores son independientes y tienen una Distribución  $N(0, \sigma^2)$
- 2- Se supone que la varianza  $\sigma^2$  es constante.
- 3- Que los niveles en que fueron ensayadas las variables, han sido elegidos intencionalmente, es un modelo de "efectos fijos" no pudiendo generalizar resultados

Se ha realizado un diseño Factorial  $2^4$  completo y sin réplica, el que se corresponde con el siguiente modelo polinómico lineal completo:

$$y(A,B,C,D) = \text{MEDIA} + A + B + C + D + AB + AC + AD + BC + BD + CD + ABC + ABD + BCD + ABCD + \text{ERROR} \quad [1]$$

#### V.- Cálculo de los efectos

Se denomina efecto a la influencia que genera en la salida  $y$  del experimento el cambio de nivel del factor en análisis, de - a +, (principales o interacciones. Para obtener un efecto, por ejemplo A, se suman separadamente los ocho valores de salida con nivel +, y los ocho valores con nivel - :

$$\text{Suma A+} : 85.7 + 83 + 90.7 + 96.5 + 89.8 + 89.3 + 99.8 + 96.1 = 730.9$$

$$\text{Suma A-} : 86.4 + 81 + 91.7 + 89.6 + 79.2 + 84 + 89.8 + 90 = 691.7$$

Siendo los promedios respectivos:

$$730.9 / 8 = 91.3625 \quad \text{y} \quad 691.7 / 8 = 86.4625;$$

$$\text{Efecto A} = 91.3625 - 86.4625 = 4.9$$

| A     | B     | C     | D     | AB    | AC    | AD    | BC    | BD    | CD    | ABC   | ABD   | ACD   | BCD   | ABCD  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| -1    | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     |
| 1     | -1    | -1    | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    |
| -1    | 1     | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | 1     | -1    |
| 1     | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     |
| -1    | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    |
| 1     | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | 1     | 1     |
| -1    | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | -1    | 1     |
| 1     | 1     | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    |
| -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | 1     | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    |
| 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | 1     |
| -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     |
| 1     | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | -1    |
| -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    | 1     |
| 1     | -1    | 1     | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    | 1     | -1    | -1    |
| -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    | -1    | 1     | -1    |
| 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 691.7 | 713.1 | 878.4 | 704.6 | 710.6 | 708.9 | 698.9 | 709.3 | 708.7 | 710.8 | 708   | 721.2 | 713.5 | 721.1 | 713.2 |
| 730.9 | 709.5 | 744.2 | 718   | 712   | 713.7 | 723.7 | 713.3 | 713.9 | 711.8 | 714.6 | 70.4  | 709.1 | 701.5 | 709.4 |
| 86.5  | 89.1  | 84.8  | 88.1  | 88.8  | 88.6  | 87.4  | 88.7  | 88.6  | 88.85 | 88.5  | 90.15 | 89.19 | 90.14 | 89.15 |
| 91.4  | 88.7  | 93    | 89.8  | 89    | 89.2  | 90.5  | 89.2  | 89.2  | 88.98 | 89.3  | 87.67 | 88.64 | 87.69 | 88.68 |
| 4.9   | -0.45 | 8.22  | 1.67  | 0.17  | 0.6   | 3.1   | 0.5   | 0.65  | 0.12  | 0.82  | -2.47 | -0.55 | -2.45 | -0.47 |

TABLA 2

En la tabla anterior aparecen debajo de cada columna en correspondencia con los contrastes: los totales para cada nivel (+ y - de cada variable), promedios y efectos.

### VI.- Elección de efectos significativos y representación en gráfico DNA

Si se supone que la salida y del experimento esta constituida por una media fija, y que las variaciones son debidas a factores que se pueden considerar dentro del error aleatorio, entonces las fluctuaciones deben responder a una distribución normal.

Graficando los efectos sobre papel DNA la distribución en el caso arriba supuesto, debiera parecer una recta, de este modo todos los que se apartan de ella, son debidos a causas no aleatorias. A los mismos se los denomina **efectos significativos**, y debido a la influencia que tienen sobre la media pueden ser utilizados para alterar el valor de la salida del experimento en una dirección conocida.

Para realizar la gráfica los efectos se ordenan de manera ascendente, calculando  $P_k = (k-0.5)/15$ , donde k es el orden del efecto, y 15 es el número de efectos, después de realizado esto surge la Tabla 3, a partir de ella es posible construir la Figura 1.

| Orden | Efecto | Pk   | (1-PK)*100 |
|-------|--------|------|------------|
| 1     | -2.48  | 0.03 | 96.67      |
| 2     | -2.45  | 0.1  | 90         |
| 3     | -0.55  | 0.17 | 83.33      |
| 4     | -0.48  | 0.23 | 76.67      |
| 5     | -0.45  | 0.3  | 70         |
| 6     | 0.13   | 0.37 | 63.33      |
| 7     | 0.18   | 0.43 | 56.67      |
| 8     | 0.50   | 0.5  | 50         |
| 9     | 0.60   | 0.57 | 43.33      |
| 10    | 0.65   | 0.63 | 36.67      |
| 11    | 0.83   | 0.7  | 30         |
| 12    | 1.68   | 0.77 | 23.33      |
| 13    | 3.10   | 0.83 | 16.67      |
| 14    | 4.90   | 0.9  | 10         |
| 15    | 8.23   | 0.97 | 3.33       |

TABLA 3

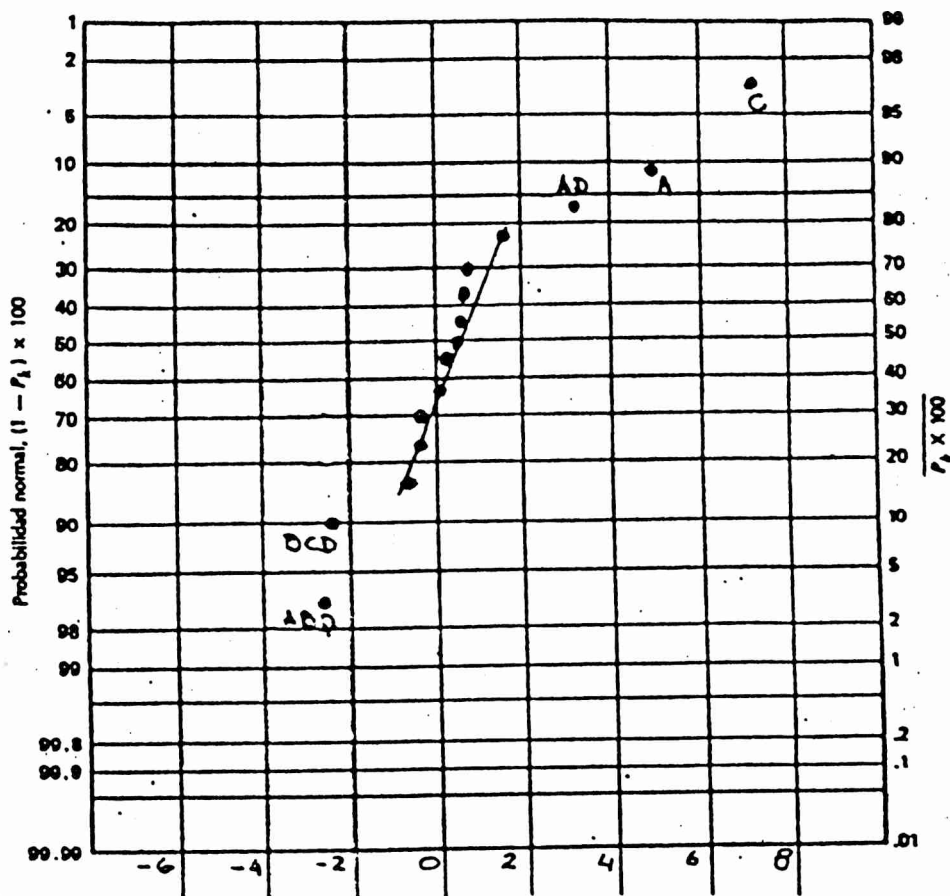


FIGURA 1

Esta gráfica muestra que se apartan : A, C, AD, ABD Y BCD, y aparece como una alternativa al análisis de la varianza para ver la significancia de los efectos.

VII.- Análisis de la Varianza (ANOVA)

El ANOVA resulta de descomponer la variabilidad total de los datos en sus partes componentes, (MS). Conociendo la variabilidad del fenómeno, se puede realizar el cociente (MS/ME) que determina un valor de F, a comparar en una distribución F tabulada (N1,N2, $\alpha$ ), así es posible calcular la probabilidad de ocurrencia del cociente P. Si este valor es pequeño, se puede afirmar que el efecto es significativo para el nivel  $\alpha$  adoptado.

| Fuente  | SS      | DF | MS      | F       | P     |
|---------|---------|----|---------|---------|-------|
| A       | 96.040  | 1  | 96.040  | 106.416 | 0.062 |
| B       | 0.810   | 1  | 0.810   | 0.898   | 0.517 |
| C       | 270.602 | 1  | 270.602 | 299.837 | 0.037 |
| D       | 11.223  | 1  | 11.223  | 12.435  | 0.176 |
| AB      | 0.123   | 1  | 0.123   | 0.136   | 0.775 |
| AC      | 1.440   | 1  | 1.440   | 1.596   | 0.426 |
| AD      | 38.440  | 1  | 38.440  | 42.593  | 0.097 |
| BC      | 1.000   | 1  | 1.000   | 1.108   | 0.484 |
| BD      | 1.690   | 1  | 1.690   | 1.873   | 0.402 |
| CD      | 0.063   | 1  | 0.063   | 0.069   | 0.836 |
| ABC     | 2.722   | 1  | 2.722   | 3.017   | 0.333 |
| ABD     | 24.503  | 1  | 24.503  | 27.150  | 0.121 |
| ACD     | 1.210   | 1  | 1.210   | 1.341   | 0.454 |
| BCD     | 24.010  | 1  | 24.010  | 26.604  | 0.122 |
| ERROR * | 0.902   | 1  | 0.902   |         |       |

TABLA 4

\*En un experimento sin réplicas no es posible calcular el error directamente, por eso en este caso se ha tomado igual al efecto de mayor orden, asumiendo válido el principio de "dispersión de efectos", generalizando, si hay n efectos eliminados la varianza se calcula con todos ellos.

Este análisis revela que A es significativo al 6%, C al 3,7% y AD al 9%, desdibujándose los efectos de tercer orden.

### VIII.- Posición óptima de los niveles de las variables

Del cálculo de los efectos es visible que los factores A, C y D convienen en su nivel alto y B en el nivel bajo, dado que las interacciones no hacen sino corroborar esto, se realizó un modelo reducido considerando sólo los efectos principales:

### IX.- Modelo reducido a los efectos principales

| Fuente  | SS      | DF | MS      | F      | P     |
|---------|---------|----|---------|--------|-------|
| A       | 96.040  | 1  | 96.040  | 10.993 | 0.007 |
| B       | 0.810   | 1  | 0.810   | 0.093  | 0.766 |
| C       | 270.602 | 1  | 270.602 | 30973  | 0.000 |
| D       | 11.223  | 1  | 11.223  | 1.285  | 0.281 |
| Error * | 96.103  | 11 | 8.737   |        |       |

TABLA 5

\*Se ha calculado a partir de todos los factores eliminados.

Según la ecuación 1 los efectos son aditivos, esto implica poder calcular el valor previsto de la salida en el óptimo (A -B C D) a partir del nivel -A -B -C -D, así para A - B C D (óptimo) la salida valdría:  $86.4+4.9+8.22+1.68=101.2\%$ , algo no funciona bien.

Sumado a esto el gráfico DNA de los residuos (valor experimental-estimado), muestra dos residuos inusitados, y las gráficas de residuos contra valor estimado, tienen patrones poco usuales, que pueden deberse a una varianza variable, y esta a su vez, a que los datos no tienen una distribución normal, trasladado al experimento, puede pensarse que la distribución de los errores no es normal porque no es lo mismo progresar hacia arriba en porcentajes que hacia abajo (no leemos 100.5% por error).

El enfoque para tratar varianzas variables es aplicarle una transformación que iguale las varianzas y volver a hacer ANOVA. Debido a esta razón se tomó la transformación omega ( $10 \log(\text{salida}/1-\text{salida})$ ), aconsejada para porcentajes.

### X.- Datos con la salida Omega transformada

| A  | B  | C  | D  | Y     |
|----|----|----|----|-------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | 8.03  |
| 1  | -1 | -1 | -1 | 7.77  |
| -1 | 1  | -1 | -1 | 6.30  |
| 1  | 1  | -1 | -1 | 6.89  |
| -1 | -1 | 1  | -1 | 10.43 |
| 1  | -1 | 1  | -1 | 9.89  |
| -1 | 1  | 1  | -1 | 9.35  |
| 1  | 1  | 1  | -1 | 14.40 |
| -1 | -1 | -1 | 1  | 5.81  |
| 1  | -1 | -1 | 1  | 9.45  |
| -1 | 1  | -1 | 1  | 7.20  |
| 1  | 1  | -1 | 1  | 9.21  |
| -1 | -1 | 1  | 1  | 9.45  |
| 1  | -1 | 1  | 1  | 26.98 |
| -1 | 1  | 1  | 1  | 9.54  |
| 1  | 1  | 1  | 1  | 13.92 |

TABLA 6

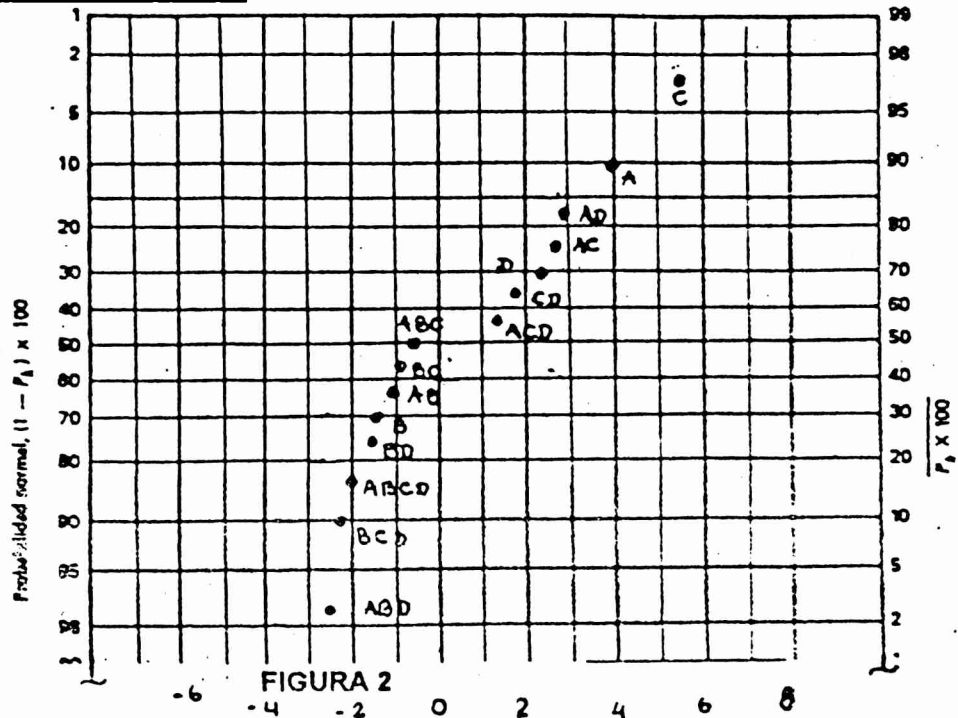
**XI.- Cálculo de los efectos y representación en papel DNA**

| A    | B     | C    | D    | AB    | AC   | AD   | BC    | BD    | CD   | ABC   | ABD   | ACD  | BCD   | ABCD  |
|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| -1   | -1    | -1   | -1   | 1     | 1    | 1    | 1     | 1     | 1    | -1    | -1    | -1   | -1    | 1     |
| 1    | -1    | -1   | -1   | -1    | -1   | -1   | 1     | 1     | 1    | 1     | 1     | 1    | -1    | -1    |
| -1   | 1     | -1   | -1   | -1    | 1    | 1    | -1    | -1    | 1    | 1     | 1     | -1   | 1     | -1    |
| 1    | 1     | -1   | -1   | 1     | -1   | -1   | -1    | -1    | 1    | -1    | -1    | 1    | 1     | 1     |
| -1   | -1    | 1    | -1   | 1     | -1   | 1    | -1    | 1     | -1   | 1     | -1    | 1    | 1     | -1    |
| 1    | -1    | 1    | -1   | -1    | 1    | -1   | -1    | 1     | -1   | -1    | 1     | -1   | 1     | 1     |
| -1   | 1     | 1    | -1   | -1    | -1   | 1    | 1     | -1    | -1   | -1    | 1     | 1    | -1    | 1     |
| 1    | 1     | 1    | -1   | 1     | 1    | -1   | 1     | -1    | -1   | 1     | -1    | -1   | -1    | -1    |
| -1   | -1    | -1   | 1    | 1     | 1    | -1   | 1     | -1    | -1   | -1    | 1     | 1    | 1     | -1    |
| 1    | -1    | -1   | 1    | -1    | -1   | 1    | 1     | -1    | -1   | 1     | -1    | -1   | 1     | 1     |
| -1   | 1     | -1   | 1    | -1    | 1    | -1   | -1    | 1     | -1   | 1     | -1    | 1    | -1    | 1     |
| 1    | 1     | -1   | 1    | 1     | -1   | 1    | -1    | 1     | -1   | -1    | 1     | -1   | -1    | -1    |
| -1   | -1    | 1    | 1    | 1     | -1   | -1   | -1    | -1    | 1    | 1     | 1     | -1   | -1    | 1     |
| 1    | -1    | 1    | 1    | -1    | 1    | 1    | -1    | -1    | 1    | -1    | -1    | 1    | -1    | -1    |
| -1   | 1     | 1    | 1    | -1    | -1   | -1   | 1     | 1     | 1    | -1    | -1    | -1   | 1     | -1    |
| 1    | 1     | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1     | 1     | 1    | 1     | 1     | 1    | 1     | 1     |
| 4.05 | -1.37 | 5.41 | 2.31 | -1.04 | 2.55 | 2.84 | -1.01 | -1.58 | 1.64 | -0.85 | -2.65 | 1.51 | -2.52 | -2.03 |

TABLA 7

| Orden | Efecto | Pk   | (1-PK)*100 |
|-------|--------|------|------------|
| 1     | -2.65  | 0.03 | 98.67      |
| 2     | -2.52  | 0.1  | 90         |
| 3     | -2.04  | 0.17 | 83.33      |
| 4     | -1.58  | 0.23 | 76.67      |
| 5     | -1.37  | 0.3  | 70         |
| 6     | -1.04  | 0.37 | 63.33      |
| 7     | -1.01  | 0.43 | 56.67      |
| 8     | -0.85  | 0.5  | 50         |
| 9     | 1.51   | 0.57 | 43.33      |
| 10    | 1.64   | 0.63 | 36.67      |
| 11    | 2.31   | 0.7  | 30         |
| 12    | 2.55   | 0.77 | 23.33      |
| 13    | 2.84   | 0.83 | 16.67      |
| 14    | 4.05   | 0.9  | 10         |
| 15    | 5.41   | 0.97 | 3.33       |

TABLA 8



## XII.- Análisis de la Varianza (ANOVA) y modelo reducido

| Fuente  | SS      | DF | MS      | F     | P     |
|---------|---------|----|---------|-------|-------|
| A       | 65.664  | 1  | 65.664  | 3.965 | 0.296 |
| B       | 7.548   | 1  | 7.548   | 0.456 | 0.622 |
| C       | 117.261 | 1  | 117.261 | 7.080 | 0.229 |
| D       | 21.342  | 1  | 21.342  | 1.289 | 0.460 |
| AB      | 4.365   | 1  | 4.365   | 0.264 | 0.698 |
| AC      | 26.071  | 1  | 26.071  | 1.574 | 0.428 |
| AD      | 32.267  | 1  | 32.267  | 1.948 | 0.396 |
| BC      | 4.082   | 1  | 4.082   | 0.246 | 0.707 |
| BD      | 9.939   | 1  | 9.939   | 0.600 | 0.580 |
| CD      | 10.777  | 1  | 10.777  | 0.651 | 0.568 |
| ABC     | 2.869   | 1  | 2.869   | 0.173 | 0.749 |
| ABD     | 28.167  | 1  | 28.167  | 1.701 | 0.416 |
| ACD     | 9.112   | 1  | 9.112   | 0.550 | 0.594 |
| BCD     | 25.486  | 1  | 25.486  | 1.539 | 0.432 |
| ERROR * | 16.561  | 1  | 16.561  |       |       |

TABLA 9

| Fuente  | SS      | DF | MS      | F     | P     |
|---------|---------|----|---------|-------|-------|
| A       | 65.664  | 1  | 65.664  | 4.256 | 0.064 |
| B       | 7.548   | 1  | 7.548   | 0.489 | 0.499 |
| C       | 117.261 | 1  | 117.261 | 7.601 | 0.019 |
| D       | 21.342  | 1  | 21.342  | 1.383 | 0.264 |
| Error * | 169.697 | 11 | 15.427  |       |       |

TABLA 10

Si ahora se calcula con estos valores la salida óptima da:  $8.03+4.05+5.4+ 2.31= 19.8$ , retransformando corresponde a 99.0% que se aproxima más al valor 99.8 de la salida experimental. Con lo cual aparece como que los efectos no son aditivos, lo que invalidaría el Anova, para que los efectos vuelvan a ser aditivos se usa la transformación logarítmica arriba de la omega y se vuelve a hacer Anova.

## XIII.- Datos con la salida logaritmada sobre la transformación Omega

| A  | B  | C  | D  | Y     |
|----|----|----|----|-------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | 0.904 |
| 1  | -1 | -1 | -1 | 0.891 |
| -1 | 1  | -1 | -1 | 0.799 |
| 1  | 1  | -1 | -1 | 0.838 |
| -1 | -1 | 1  | -1 | 1.184 |
| 1  | -1 | 1  | -1 | 0.995 |
| -1 | 1  | 1  | -1 | 0.971 |
| 1  | 1  | 1  | -1 | 1.158 |
| -1 | -1 | -1 | 1  | 0.764 |
| 1  | -1 | -1 | 1  | 0.975 |
| -1 | 1  | -1 | 1  | 0.857 |
| 1  | 1  | -1 | 1  | 0.964 |
| -1 | -1 | 1  | 1  | 0.975 |
| 1  | -1 | 1  | 1  | 1.431 |
| -1 | 1  | 1  | 1  | 0.979 |
| 1  | 1  | 1  | 1  | 1.143 |

Y: cromo removido expresado como  $\text{Log}(10 \log(\text{salida}/1\text{-salida}))$

TABLA 11

#### XIV.- Cálculo de los efectos

| A     | B      | C     | D     | AB     | AC    | AD    | BC    | BD     | CD     | ABC    | ABD    | ACD  | BCD   | ABCD   |
|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|------|-------|--------|
| -1    | -1     | -1    | -1    | 1      | 1     | 1     | 1     | 1      | 1      | -1     | -1     | -1   | -1    | 1      |
| 1     | -1     | -1    | -1    | -1     | -1    | -1    | 1     | 1      | 1      | 1      | 1      | 1    | -1    | -1     |
| -1    | 1      | -1    | -1    | -1     | 1     | 1     | -1    | -1     | 1      | 1      | 1      | -1   | 1     | -1     |
| 1     | 1      | -1    | -1    | 1      | -1    | -1    | -1    | -1     | 1      | -1     | -1     | 1    | 1     | 1      |
| -1    | -1     | 1     | -1    | 1      | -1    | 1     | -1    | 1      | -1     | 1      | -1     | 1    | 1     | -1     |
| 1     | -1     | 1     | -1    | -1     | 1     | -1    | -1    | 1      | -1     | -1     | 1      | -1   | 1     | 1      |
| -1    | 1      | 1     | -1    | -1     | -1    | 1     | 1     | -1     | -1     | -1     | 1      | 1    | -1    | 1      |
| 1     | 1      | 1     | -1    | 1      | 1     | -1    | 1     | -1     | -1     | 1      | -1     | -1   | -1    | -1     |
| -1    | -1     | -1    | 1     | 1      | 1     | -1    | 1     | -1     | -1     | -1     | 1      | 1    | 1     | -1     |
| 1     | -1     | -1    | 1     | -1     | -1    | 1     | 1     | -1     | -1     | 1      | -1     | -1   | 1     | 1      |
| -1    | 1      | -1    | 1     | -1     | 1     | -1    | -1    | 1      | -1     | 1      | -1     | 1    | -1    | 1      |
| 1     | 1      | -1    | 1     | 1      | -1    | 1     | -1    | 1      | -1     | -1     | 1      | -1   | -1    | -1     |
| -1    | -1     | 1     | 1     | -1     | 1     | 1     | -1    | -1     | 1      | -1     | -1     | 1    | 1     | -1     |
| 1     | -1     | 1     | 1     | -1     | -1    | -1    | 1     | -1     | 1      | -1     | -1     | 1    | -1    | 1      |
| -1    | 1      | 1     | 1     | 1      | -1    | -1    | 1     | 1      | 1      | -1     | -1     | -1   | 1     | -1     |
| 1     | 1      | 1     | 1     | 1      | 1     | 1     | 1     | 1      | 1      | 1      | 1      | 1    | 1     | 1      |
| 0.141 | -0.030 | 0.209 | 0.064 | -0.016 | 0.055 | 0.093 | -0.01 | -0.019 | -0.003 | -0.004 | -0.082 | 0.02 | -0.08 | -0.043 |

TABLA 12

| Orden | Efecto | Pk   | (1-PK)*100 |
|-------|--------|------|------------|
| 1     | -0.082 | 0.03 | 96.67      |
| 2     | -0.079 | 0.1  | 90         |
| 3     | -0.043 | 0.17 | 83.33      |
| 4     | -0.03  | 0.23 | 76.67      |
| 5     | -0.019 | 0.3  | 70         |
| 6     | -0.016 | 0.37 | 63.33      |
| 7     | -0.011 | 0.43 | 56.67      |
| 8     | -0.004 | 0.5  | 50         |
| 9     | 0.02   | 0.57 | 43.33      |
| 10    | 0.03   | 0.63 | 36.67      |
| 11    | 0.055  | 0.7  | 30         |
| 12    | 0.06   | 0.77 | 23.33      |
| 13    | 0.09   | 0.83 | 16.67      |
| 14    | 0.14   | 0.9  | 10         |
| 15    | 0.21   | 0.97 | 3.33       |

TABLA 13 Se han graficado en papel DNA, no se adjunta por cuestiones de espacio.

#### XV.- Análisis de la Varianza (ANOVA) y modelo reducido

| Fuente  | SS    | DF | MS    | F      | P     |
|---------|-------|----|-------|--------|-------|
| A       | 0.079 | 1  | 0.079 | 10.644 | 0.189 |
| B       | 0.004 | 1  | 0.004 | 0.495  | 0.610 |
| C       | 0.176 | 1  | 0.176 | 23.605 | 0.129 |
| D       | 0.017 | 1  | 0.017 | 2.220  | 0.376 |
| AB      | 0.001 | 1  | 0.001 | 0.148  | 0.767 |
| AC      | 0.012 | 1  | 0.012 | 1.627  | 0.423 |
| AD      | 0.035 | 1  | 0.035 | 4.695  | 0.275 |
| BC      | 0.001 | 1  | 0.001 | 0.070  | 0.835 |
| BD      | 0.002 | 1  | 0.002 | 0.209  | 0.727 |
| CD      | 0.004 | 1  | 0.004 | 0.557  | 0.592 |
| ABC     | 0.000 | 1  | 0.000 | 0.007  | 0.946 |
| ABD     | 0.027 | 1  | 0.027 | 3.644  | 0.307 |
| ACD     | 0.002 | 1  | 0.002 | 0.219  | 0.721 |
| BCD     | 0.026 | 1  | 0.026 | 3.430  | 0.315 |
| ERROR * | 0.007 | 1  | 0.007 |        |       |

TABLA 14



## XVI.- Modelo reducido

### ANOVA

| Fuente  | SS    | DF | MS    | F      | P     |
|---------|-------|----|-------|--------|-------|
| A       | 0.079 | 1  | 0.079 | 7.502  | 0.019 |
| B       | 0.004 | 1  | 0.004 | 0.349  | 0.567 |
| C       | 0.176 | 1  | 0.176 | 16.638 | 0.002 |
| D       | 0.017 | 1  | 0.017 | 1.565  | 0.237 |
| Error * | 0.116 | 11 | 0.011 |        |       |

TABLA 15

\*Se ha calculado a partir de todos los factores eliminados.

Si ahora se intenta prever con estos valores la salida con los niveles óptimos esta da:  $8.03 \cdot 1.49 \cdot 1.71 \cdot 1.25 = 25.575$  que retransformando corresponde a 99.72% que se aproxima bastante más al valor 99.8 de la salida experimental.

## XVII.- Verificación de los modelos

Se realizó la verificación de los modelos mediante el análisis de residuos, tanto en papel DNA cuanto graficando residuos contra valores ajustados.

La Tabla 14 final, pone de manifiesto que C es el factor más importante, seguido de A y de la interacción AD, y luego D. El factor B no es significativo, y se realizaron a posteriori otros modelos considerando a B como réplicas del tratamiento, no pudiendo aquí hacer más extensiones al respecto.

## XVIII.- Conclusiones

Se aconseja continuar la experimentación con los tres factores considerados significativos y realizando réplicas. En todos los casos B resultó sin significación, siendo aún menos importante que el error.

## XIX.- Referencias.

- 1.- Cantera C.S. "Agua- Tecnología y Tratamiento.Saneamiento Ambiental. 91,marzo,41,1994.
- 2.- Langlais R.J. Journ.Am.Leath.Chem.Ass 86,413,1991.
- 3.- James B.R. y Bartlett R.J. Jour. Envir.Anal 13,67,1984.
- 4.- Bartlett R.J. y James B.R. "Mobility and Bioavailability of Chromium in soil" 267-304 Wiley & Son 1988. Vol. 20, Chapter 10 Ed. J.O. Nriagu and E. Niebaer.
- 4.- Daniel C. "Application of Statistic to Industrial Experimentation . Wiley & Son 1976.
- 5.- Box, Hunter and Hunter. Statistic for Experimenters. Wiley & Sons.1978.
- 6.- Montgomery. Diseño de Análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica, 1991.
- 7.- Ward A.G. and Courts A. The Science and Technology of Gelatin. Academic Press. New York NY 1977.

Los autores quieren hacer expreso su agradecimiento al Dr. Tomás Elkan, revisor del mismo, por su generosas e importantes sugerencias, correcciones y aportes en general.

\* Investigador Adjunto Comisión de Investigaciones Científicas Pcia. de Bs. As.

\*\* Becario Comisión de Investigaciones Científicas Pcia. de Bs. As.

\*\*\* Investigador Adjunto Comisión de Investigaciones Científicas Pcia. de Bs. As, y Centro de Investigaciones en Tecnología del Cuero (CITEC).